



ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ

ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ
14 ΜΑΡΤΙΟΥ 1986

ΤΕΥΧΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΥΛΛΟΥ
105

ΥΠΟΥΡΓΙΚΕΣ ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ & ΕΓΚΡΙΣΕΙΣ

Αρ. 8. Α6Γ/11335

Εφαρμογή Κοινοτικών Πράξεων που αφορούν καλλυντικά προϊόντα (Μέθοδοι ανάλυσεως).

ΟΙ ΥΠΟΥΡΓΟΙ
ΕΘΝΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ
ΚΑΙ ΥΓΕΙΑΣ, ΠΡΟΝΟΙΑΣ
ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΩΝ ΑΣΦΑΛΙΣΕΩΝ

Έχοντας υπόψη τις διατάξεις:

1. Του άρθρου 1 παρ. 1 και παρ. 3 του Ν. 1338/1983 «εφαρμογή του κοινοτικού δικαίου» (ΦΕΚ 34 τ. Α/17.3.83) όπως τροποποιήθηκε από το άρθρο 6 του Ν. 1440/1984 (ΦΕΚ 70/21.5.1984) «Συμμετοχή της Ελλάδας στο κεφάλαιο, στα σποδομετρικά και στις προβλέψεις της Ευρωπαϊκής Τράπεζας Επενδύσεων, στο κεφάλαιο της Ευρωπαϊκής Κοινότητας Άνθρακος και Χάλυβα και τον Οργανισμό Εφοδιασμού της FURATOM».

2. Των άρθρων 14 παρ. 4 και 2 παρ. 2 στ. κ' του Ν. 1316/1983 «Ίδρυση, οργάνωση και αρμοδιότητες του Εθνικού Οργανισμού Φαρμάκων (Ε.Ο.Φ.), της Εθνικής Φαρμακοβιομηχανίας (Ε.Φ.), της Κρατικής Φαρμακαποθήκης (Κ.Φ.) και τροποποίηση και συμπλήρωση της Φαρμακευτικής Νομοθεσίας και άλλες διατάξεις» (ΦΕΚ 3Α/11.1.1983).

3. Της κοινής απόφασης του Πρωθυπουργού και του Υπουργού Εθνικής Οικονομίας «Ανάθεση αρμοδιοτήτων στους Υφυπουργούς Εθνικής Οικονομίας» υπ' αριθ. ΔΚ 20862 της 2.8.85 (ΦΕΚ 481/τ. Β'/2.8.85), αποφασίζουμε:

Άρθρο 1.
Συνοπτό.

Οι διατάξεις αυτής της υπουργικής απόφασης αποσκοπούν την προσαρμογή της ελληνικής νομοθεσίας στον τομέα των καλλυντικών προϊόντων προς τις κοινοτικές οδηγίες:

α) 76/768/Ε.Ο.Κ. της 27 Ιουλίου 1976 «περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των κρατών μελών των αναφερομένων στα καλλυντικά προϊόντα (Ε.Ε. ειδ. έκδ. 13.004 σ. 145 επ.), όπως αυτή τροποποιήθηκε μεταγενέστερα με τις οδηγίες 79/661/Ε.Ο.Κ., 82/147/Ε.Ο.Κ., 82/368/Ε.Ο.Κ., 83/191/Ε.Ο.Κ., 83/341/Ε.Ο.Κ., 83/495/Ε.Ο.Κ., 83/574/Ε.Ε. ειδ. έκδ. 13 Τ. 011 σελ. 14).

β) 80/1335/Ε.Ο.Κ. της 22ας Δεκεμβρίου 1980 «περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών των σχετικών με τις μεθόδους ανάλυσεως που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της συνθέσεως των καλλυντικών προϊόντων» (Ε.Ε. ειδ. έκδ. 13 τ. 011 σελ. 14).

γ) 82/434/Ε.Ο.Κ. της 14ης Μαΐου 1982 «περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών των σχετικών με τις μεθόδους ανάλυσεως που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της συνθέσεως των καλλυντικών προϊόντων», (Ε.Ε. L 185/1/30.6.82).

δ) 83/514/Ε.Ο.Κ. της 27ης Σεπτεμβρίου 1983 «για την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών σχετικά με τις μεθόδους ανάλυσης που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της σύνθεσης των καλλυντικών προϊόντων», (Ε.Ε. L 291/9/24.10.83),

ε) 85/490/Ε.Ο.Κ. της 11ης Οκτωβρίου 1985 για την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών με τις μεθόδους ανάλυσης που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της σύνθεσης των καλλυντικών προϊόντων», (Ε.Ε. L 295/85 σελ. 30).

Άρθρο 2.

Έλεγχος των καλλυντικών προϊόντων.

Οι επίσημοι έλεγχοι των καλλυντικών προϊόντων, που κυκλοφορούν στην Ελλάδα, σύμφωνα με τις διατάξεις του π.δ. 532/1981 «περί εναρμονίσεως της Εθνικής Νομοθεσίας περί καλλυντικών προς την αντίστοιχον κοινοτικήν» (Φ.Ε.Κ. Α 138) και της υπ. απ. Αδγ 3233/1985.

«Εφαρμογή Κοινοτικών Πράξεων, που αφορούν καλλυντικά προϊόντα» (ΦΕΚ 614/τΒ/9.10.85), πραγματοποιούνται σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στο παράρτημα του άρθρου 3 της παρούσας Υπ. Απόφασης.

Στους ελέγχους περιλαμβάνονται:

- I. η δειγματοληψία καλλυντικών προϊόντων,
- II. η προετοιμασία ποσότητας δοκιμασίας,
- III. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των ελεύθερων υδροξειδίων του νατρίου και του καλίου,
- IV. ο προσδιορισμός και η ανίχνευση του οξαλικού οξέος και των αλκαλικών αλάτων του σε προϊόντα περιποίησης της κόμης,
- V. ο προσδιορισμός του χλωροφορμίου μέσα στις οδοντόκρεμες,
- VI. ο προσδιορισμός του ψευδαργύρου,
- VIII. η ανίχνευση οξειδωτικών παραγόντων και ο προσδιορισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε προϊόντα που προορίζονται για την κόμη,
- IX. η ανίχνευση και ο ημιποσοτικός προσδιορισμός ορισμένων χρωστικών οξειδώσεως στις τριχοβαφές,
- X. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των νιτρωδών,
- XI. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός της φορμαλδεΐδης,
- XII. ο προσδιορισμός ρεζορκίνης στα υγρά παρασκευάσματα λούσεως και περιποιήσεως της κόμης,
- XIII. ο προσδιορισμός του διχλωρομεθανίου και του 1,1,1 - τρι-

- XIV. χλωροαιθανίου, η ανίχνευση και ο προσδιορισμός της υδροξυ-8-κινολεΐνης και του θειικού αλατός της,
- XV. ο προσδιορισμός της αμμωνίας,
- XVI. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του νιτρομεθανίου,
- XVII. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του θειογλυκολικού οξέος στα προϊόντα για το κατσάρωμα και το ίσιωμα των μαλλιών και στα αποτριχωτικά,
- XVIII. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του εξαχλωροφαινίου,
- XIX. ο προσδιορισμός του παραγώγου με νάτριο του παρα-τολουολο-σουλφοχλωραμιδίου (χλωραμίνη T),
- XX. ο προσδιορισμός των φθοριοπαραγώγων στις οδοντόκρεμες,
- XII. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των οργανοϋδραργυρικών ενώσεων,
- XXII. ο προσδιορισμός των θειούχων αλάτων των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών,
- XXIII. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός του 4 - αμινο-βενζοϊκού α-μονογλυκερινεστέρα,
- XXIV. ο ποσοτικός προσδιορισμός της χλωροβουτανόλης,
- XXV. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός της κινίνης,
- XXVI. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ανοργάνων θειωδών και όξινων θειωδών,
- XXVII. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός των χλωρικών αλάτων των αλκαλίων,
- XXVIII. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός του ιωδικού νατρίου.

Άρθρο 3.

Παράρτημα.

Προσαρτώνται και αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της παρούσας Υπ. απόφ. τα παραρτήματα των οδηγιών 80/1335/EOK, 82/434/EOK, 83/514/EOK, 85/490/EOK, τα οποία έχουν ως ακολούθως:

ΠΑΡΤΗΡΙΑ

I. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΛΥΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Το παρόν έγγραφο περιγράφει τους τρόπους δειγματοληψίας καλλυντικών προϊόντων με σκοπό την ανάλυσή τους σε διάφορα εργαστήρια.

2. ΟΡΙΣΜΟΙ

2.1. Στοιχειώδες δείγμα

Η μονάδα που λαμβάνεται από μία καρτίδα που προορίζεται για πώληση.

2.2. Ολικό δείγμα

Σύνολο στοιχειωδών δειγμάτων που φέρουν τον ίδιο αριθμό καρτίδας.

2.3. Δείγμα για το εργαστήριο

Αντιπροσωπευτικό μέρος του ολικού δείγματος που προορίζεται για εργαστήριο αναλύσεων.

2.4. Ποσότητα δοκιμίας

Αντιπροσωπευτικό μέρος του δείγματος για το εργαστήριο, που είναι αναγκαίο για μια ανάλυση.

2.5. Δοχείο

Αντικείμενο, το οποίο μπορεί να περιέχει ένα προϊόν και να δρσκέται σε όμοση μόνιμη επαφή με αυτό.

3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

3.1. Τα δείγματα των καλλυντικών προϊόντων λαμβάνονται μέσα στην αρχική τους συσκευασία και αποστέλλονται στην κατάσταση που βρίσκονται σε εργαστήρια.

3.2. Για τα καλλυντικά προϊόντα γύδην και τα πωλούμενα λιπώδη σε συσκευασία διαφορετική από τη συσκευασία του αρχικού κατασκευαστή, θα καθορισθούν ειδικές προδιαγραφές δειγματοληψίας.

3.3. Η αναλυτική μέθοδος και ο αριθμός αναλύσεων που πρέπει να διενεργηθούν από κάθε εργαστήριο καθορίζουν τον αριθμό των στοιχειωδών δειγμάτων που είναι αναγκαίο για την προετοιμασία του δείγματος για το εργαστήριο.

4. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

4.1. Τα ληφθέντα δείγματα πρέπει να απορριπίζονται στον τόπο λήψης και να ταυτοποιηθούν σύμφωνα με τις προδιαγραφές που ισχύουν στο κράτος μέλος όπου διενεργήθηκε η λήψη.

4.2. Κάθε στοιχειώδες δείγμα πρέπει να φέρει τις παρακάτω ενδείξεις:

- ονομασία του καλλυντικού προϊόντος,
- ημερομηνία, ώρα και τόπο λήψης,
- όνομα υπεύθυνου για τη λήψη του δείγματος,
- όνομα της αρχής η οποία διενεργήσει τον έλεγχο.

4.3. Ένα πρακτικό δειγματοληψίας θα πρέπει να συνταχθεί σύμφωνα με τις διατάξεις που ισχύουν στο κάθε κράτος μέλος.

5. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

5.1. Τα στοιχειώδη δείγματα πρέπει να αποθηκεύονται υπό τις συνθήκες που προδιαγράφονται από τον κατασκευαστή πάνω στην ετικέτα.

5.2. Σε περίπτωση απουσίας ιδιαιτέρων προδιαγραφών, όλα τα δείγματα πρέπει να αποθηκεύονται σε θερμοκρασία μεταξύ 10 και 25 °C σε ανεξάρτητες σκότητες.

5.3. Τα στοιχειώδη δείγματα θα πρέπει να ανοίγονται μόνο και τή την έναρξη της ανάλυσης.

II. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΑΣ

1. ΓΕΝΙΚΑ

1.1. Ο αναλυτικός προσδιορισμός διενεργείται σε κάθε ένα από τα στοιχειώδη δείγματα ή, εάν η ποσότητα είναι ανεπαρκής, στον ελάχιστο δυνατό αριθμό στοιχειωδών δειγμάτων, τα οποία θα πρέπει να έχουν πραγματοποιήσει αναμειχθεί πλήρως.

1.2. Άνοιγμα του δοχείου σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, εάν απαιτείται από τη μέθοδο ανάλυσης, και διενέργεια του αποτιθέμενου αριθμού λήψεων ποσοτήτων δοκιμίας με το ταχύτερο δυνατόν. Η ανάλυση θα πρέπει να διενεργηθεί όσο το δυνατόν πιο σύντομα. Εάν το δείγμα πρέπει να διατηρηθεί, το δοχείο πρέπει να κλείσει πάλι επιμελώς σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου.

1.3. Τα καλλυντικά προϊόντα μπορούν να παρουσιάζονται σε υγρή, στερεή ή ημίρρεστη κατάσταση. Μπορεί να συμβεί, τα καλλυντικά προϊόντα, τα οποία συσκευάστηκαν αρχικά με ομογενή μορφή, να παρουσιάσουν μετέπειτα διάφορες φάσεις που αντιστοιχούν με τις προαναφερθείσες καταστάσεις. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει να υποστούν ομογενοποίηση.

1.4. Εάν ένα καλλυντικό προϊόν συσκευάζεται με μορφή η οποία καθιστά αδύνατη την επεξεργασία του σύμφωνα με τις παρούσες διατάξεις και για την οποία δεν προβλέπονται μέθοδοι ομολόγησης μπορεί να ακολουθηθεί μια ειδική διαδικασία, με την προϋπόθεση ότι θα περιγραφεί λεπτομερώς στην έκθεση ανάλυσης.

2. ΥΓΡΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

2.1. Στην κατάσταση αυτή συναντώνται κυρίως προϊόντα όπως τα διαλύματα σε έλαιο, οινόπνευμα και ύδατο, τα υδατά καλλυπόμενα (eau de toilette), τα πλύσματα (lotions) ή τα γαλακτώματα, τα οποία μπορούν να συσκευασθούν μέσα σε φιαλίδια, φιάλες, φούσκους ή σωληνάρια.

2.2. Λήψη ποσότητας δοκιμίας

- ανακινήστε ζωηρά το δοχείο πριν από την αφαίρεση του πώματος,
- αφαιρέστε το πώμα,
- αδειάστε μερικά ml του υγρού σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα για να εξετάσετε οπτικά τα χαρακτηριστικά του με σκοπό τη λήψη της ποσότητας δοκιμίας,
- σφραγίστε πάλι το δοχείο, ή
- διενεργήστε τις λήψεις ποσοτήτων δοκιμίας που είναι αναγκαίες για την ανάλυση.
- σφραγίστε πάλι το δοχείο.

3. ΗΜΙΡΕΥΣΤΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

3.1. Στην κατάσταση αυτή συναντώνται κυρίως προϊόντα όπως η κρέμα, το γαλάκτωμα, τα πώματα (gels), τα οποία μπορούν να συσκευάζονται σε σωληνάρια, πλαστικά φιαλίδια ή δοχεία.

3.2. Λήψη ποσότητας δοκιμίας

Δύο περιπτώσεις είναι δυνατές:

3.2.1. δοχείο με στενά στόμιο. Απορίψτε τουλάχιστον το πρώτο εκατοστόμετρο του προς ανάλυση προϊόντος διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμίας και σφραγίστε πάλι αμέσως το δοχείο

3.2.2. δοχείο με φαρδύ στόμιο. Έξωτε ελαφρά την επιφάνεια για να αφαιρέσετε το υπερκείμενο στρώμα. Διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμίας από το υποκείμενο στρώμα και σφραγίστε πάλι αμέσως το δοχείο

4. ΣΤΕΡΕΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

4.1. Στην κατάσταση αυτή συναντώνται κυρίως προϊόντα όπως η πούδρα σε σκόνη, η πεπιεσμένη πούδρα ή τα καλλυντικά υπό μορφή «sticks», τα οποία μπορούν να συσκευαστούν σε μεγάλη ποικιλία δοχείων.

4.2. Λήψη ποσότητας δοκιμίας

Δύο περιπτώσεις είναι δυνατές:

4.2.1. πούδρα σε σκόνη. Πριν από την αφαίρεση του περιεχόμενου ή την αφαίρεση του πώματος ανακινήστε την πούδρα ζωηρά. Αναμίξτε και διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμίας

4.2.2. πεπιεσμένη πούδρα ή καλλυντικά υπό μορφή «sticks». Αφαιρέστε με ελαφρό ξύσιμο το υπερκείμενο στρώμα και διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμίας από το υποκείμενο στρώμα.

5. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΕ ΠΡΟΩΘΗΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΥΠΟ ΠΙΕΣΗ (aerosol dispensers)

5.1. Τα προϊόντα αυτά καθορίζονται στο άρθρο 2 της οδηγίας 75/324/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 26ης Μαΐου 1975 (*).

5.2. Λήψη ποσότητας δοκιμίας

Μετά από ζωηρή ανακίνηση, ένα αντιπροσωπευτικό μέρος του περιεχομένου του δοχείου μεταγγίζεται με τη βοήθεια μιας διάταξης μεταφοράς (βλ. ενδεικτικά Εικόνα 1) σε ειδικές περιπτώσεις η μέθοδος ανάλυσης μπορεί να προβλέπει άλλες διατάξεις μεταφοράς) σε ένα φιαλίδιο από πλαστικοποιημένο διαφανές γυαλί (Εικόνα 4) το οποίο διατίθεται στο βολβίδιο αλλά δεν διατίθεται σωλήνα εμφύσησης. Κατά τη μεταφορά, η βολβίδα του φιαλιδίου πρέπει να είναι στραμμένη προς τα κάτω. Τόσες περιπτώσεις μπορούν να παρουσιαστούν:

5.2.1. Το περιεχόμενο είναι ένα ομογενές διάλυμα έτοιμο για την ανάλυση

5.2.2. Το περιεχόμενο συντίθεται από δύο υγρές φάσεις: Η ανάλυση καθιερώνεται από τις φάσεις μπορεί να διενεργηθεί μετά από τη μετάγγιση της υποκείμενης φάσης σε ένα δεύτερο φιαλίδιο. Στην περίπτωση αυτή, κατά τη μεταφορά η βολβίδα του πρώτου φιαλιδίου πρέπει να είναι στραμμένη προς τα κάτω. Η υποκείμενη φάση είναι συχνά υδατική και δεν περιέχει πλέον προωθητικό αέριο (περίπτωση βουτανίου/σφαιρίου)

5.2.3. Το περιεχόμενο είναι εναιώρημα σκόνης. Μετά το διαχωρισμό της σκόνης μπορούμε να αναλύσουμε την υγρή φάση.

5.2.4. Αφρός ή κρέμα: Ζυγίζεται καταρχήν μέσα στο φιαλίδιο μεταφοράς μια ακριβής ποσότητα 2-μεθοξυαιθανόλης (5 έως 10 γραμμάρια περίπου). Κατά την αφαίρεση, η 2-μεθοξυαιθανόλη εμποδίζει το σχηματισμό αφρού· είναι λοιπόν δυνατόν να αποχωριστούν το κρούσητικό αέριο χωρίς να υπάρξει ακάλεια υγρού.

5.3. Εξοπλισμός

Η διάταξη μεταφοράς P1 (Εικόνα 1) είναι κατασκευασμένη από ντουραλινόμιο ή από αλυσίδα. Είναι μελετημένη για να προσαρμόζεται σε διάφορους τύπους δακτύλων με τη βοήθεια ενός προσαρμογέα από πολυαιθυλένιο. Το όργανο αυτό δίνεται σαν παραδείγματα· μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες διατάξεις μεταφοράς (Εικόνες 2 και 3).

Το φιαλίδιο μεταφοράς είναι κατασκευασμένο από λευκό γυαλί (Εικόνα 4) και διατίθεται εξωτερικό προστατευτική πλαστικοποιημένη διαφανή επένδυση. Η χωρητικότητά του ανέρχεται σε 50 έως 100 ml. Είναι εξοπλισμένο με μια δακτύδα αλλά δεν διατίθεται σωλήνα εμφύσησης.

5.4. Μέθοδοι

Για τη μετάγγιση μιας επορκούς ποσότητας προϊόντος, είναι αναγκαίο να αοιριστεί ο αέρας τον οποίο περιέχει το φιαλίδιο μεταφοράς. Για το σκοπό αυτό, εισάγετε με τη βοήθεια της διάταξης μεταφοράς 10 ml περίπου διχλωροδινιτρομεθανίου ή βουτανίου (ανάλογα με τη φύση του προς εξέταση προϊόντος), έπειτα διενεργήστε πλήρη απαίριση ως την εξοφάνιση της υγρής φάσης, έχοντας το φιαλίδιο με τη δακτύδα στραμμένη προς τα πάνω. Αποσυνδέστε τη διάταξη μεταφοράς και ζυγίστε το φιαλίδιο μεταφοράς (0° γραμμάριο). Ανακινήστε ζωηρά το δοχείο με το προϊόν. Προσαρμόστε τη διάταξη μεταφοράς στη βολβίδα του δοχείου (το οποίο βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε η βολβίδα να είναι στραμμένη προς τα πάνω), προσαρμόστε το φιαλίδιο μεταφοράς (στόμιο στραμμένο προς τα κάτω) πάνω στη διάταξη μεταφοράς και πιέστε. Γεμίστε το φιαλίδιο μεταφοράς έως τα δύο τρίτα περίπου.

Εάν η μεταφορά σταματήσει πρόωγα λόγω εξίσωσης των πιέσεων, είναι δυνατή η συνέχισή της με την ψύξη του φιαλιδίου μεταφοράς. Αποσυνδέστε τη διάταξη μεταφοράς και ζυγίστε το φιαλίδιο (0° γραμμάριο) για να προσδιορίσετε τη μάζα του μεταγγισθέντος προϊόντος, m_1 ($m_1 = g - a$).

Το δείγμα που λήφθηκε κατά τον τρόπο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

1. για τη συνήθη χημική ανάλυση
2. για μια ανάλυση των πτητικών συστατικών με χρωματογραφία αερίας φάσης

5.4.1. Χημική ανάλυση

Προβείτε στις παρακάτω ενέργειες διατηρώντας το φιαλίδιο μεταφοράς με το στόμιο προς τα πάνω:

— Διενεργήστε υπερίριση. Εάν η απαίριση προκαλεί το σχηματισμό αφρού, χρησιμοποιήστε ένα φιαλίδιο μεταφοράς, το οποίο περιέχει μια ποσότητα 2-μεθοξυαιθανόλης, επαρκούς

ζυμηνίας (5 έως 10 γραμμάρια), η οποία έχει ελασθεί με τη βοήθεια μιας σύριγγας με σω της διατάξης με εμφύσησης

— Ολοκληρώστε την εμφύσηση των πτητικών συστατικών χωρίς απώλειες, ανακινώντας μέσα σε ένα υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας 40°C. Αποσυνδέστε τη διάταξη μεταφοράς.

— Συναμείξτε το φιαλίδιο μεταφοράς (0° γραμμάριο) για τον καθορισμό του βάρους του υπολείμματος m_2 ($m_2 = g - a$). Για τον υπολογισμό του βάρους του υπολείμματος λάβετε υπόψη την ποσότητα της 2-μεθοξυαιθανόλης που χρησιμοποιήθηκε.

— Αποσφραγίστε το φιαλίδιο μεταφοράς αφαιρώντας τη βολβίδα

— Διαλύστε πλήρως το υπόλειμμα μέσα σε μια γνωστή ποσότητα κατάλληλου διαλύτη.

— Πραγματοποιήστε τον επιθυμητό προσδιορισμό σε ένα κλάσμα του διαλύματος.

Τόπος υπολογισμού:

$$R = \frac{r \times m_2}{m_1} \quad \text{και} \quad Q = \frac{R \times P}{100}$$

όπου:

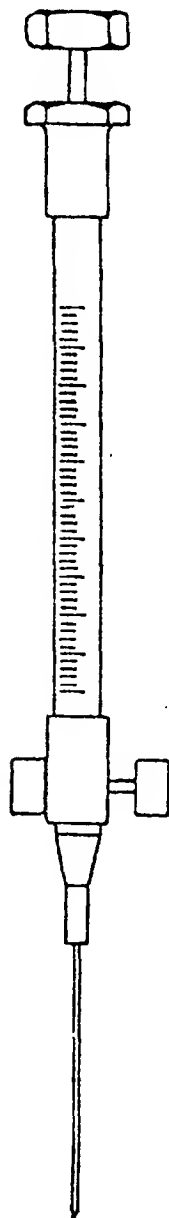
m_1 = μάζα του προϊόντος που μεταγγίστηκε στο φιαλίδιο μεταφοράς.

m_2 = μάζα του υπολείμματος μετά από θέρμανση σε 40 °C.

r = ποσοστό επί τοις εκατό της συστάξεως m_2 (που προσδιορίζεται με κατάλληλη μέθοδο).

R = ποσοστό επί τοις εκατό της ουσίας στο σύνολο του προϊόντος.

(*) ΕΕ αριθ. L 147 της 9. 6. 1975, α. 40.



Εικόνα 5

Σύριγγα αερίου Χρωματογραφίας σειράς A₂

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τη διαδικασία που επιτρέπει την ανίχνευση των ελεύθερων υδροξειδίων του νατρίου ή και του καλίου, σε καλλυντικά προϊόντα στα οποία περιέχονται σε αξιολογικές ποσότητες, και τον προσδιορισμό των υδροξειδίων αυτών στα παρασκευάσματα για το λίκνισμα των μαλλιών και στα διαλυτικά παρασκευάσματα για τις καρυνιχίδες.

ΟΡΙΣΜΟΣ

Το ελεύθερο υδροξείδιο του νατρίου και του καλίου στο δείγμα προσδιορίζεται από τον όγκο του οξέος αναφοράς που είναι αναγκαίος για την εξουδετέρωση του προϊόντος σε καθορισμένες συνθήκες και το αποτέλεσμα εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα (% m/m) ως ελεύθερο υδροξείδιο του νατρίου.

ΑΡΧΗ

Το δείγμα διαλύεται ή διασκορπίζεται μέσα στο νερό και τιτλοδοτείται με το οξύ αναφοράς. Καταγράφουμε τη μεταβολή της τιμής του pH ταυτόχρονα ενώ προσδίδουμε το οξύ: για ένα απλό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή του καλίου, το πέρας της τιτλοδότησης αντιστοιχεί με τη μέτρηση καθαρή μεταβολή της καταγεγραμμένης τιμής του pH.

Η κανονική καμπύλη τιτλοδότησης μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία:

- αμμωνίας και άλλων ασθενών οργανικών βάσεων, οι οποίες παρουσιάζουν μια μάλλον επιπεδή καμπύλη τιτλοδότησης. Στην περίπτωση αυτή, η αμμωνία αφαιρείται με εξάτμιση κάτω από μειωμένη πίεση, αλλά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος·
- αλάτων ασθενών οξέων, γεγονός που μπορεί να δώσει μια καμπύλη τιτλοδότησης, η οποία να παρουσιάζει διάφορα σημεία καμπής. Στην περίπτωση αυτή, μόνο το πρώτο μέρος της καμπύλης ως το πρώτο από τα σημεία αυτά καμπής αντιστοιχεί στην εξουδετέρωση του ιόντος υδροξυλίου που προέρχεται από το ελεύθερο υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου.

Συνιστάται επίσης μια άλλη μέθοδος τιτλοδότησης μέσα σε οινόπνευμα εάν αποδειχθεί ότι υπάρχει σημαντική αλληλεπίδραση των αλάτων ασθενών ανόργανων οξέων.

Ενώ είναι θεωρητικά δυνατόν να δροθούν και άλλες ισχυρές διαλυτές βάσεις, όπως είναι το υδροξείδιο του λίθιου ή το τεταρτοταγές υδροξείδιο του αμμωνίου, τα οποία δίνουν ένα υψηλό pH, η παρουσία τους στον τύπο αυτά καλλυντικού προϊόντος είναι πάρα πολύ απίθανη.

4. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

4.1. Αντιδραστήρια

4.1.1. Αλκαλικό ρυθμιστικό διάλυμα αναφοράς με pH 9,18 στους 25 °C: διάλυμα 0,05 M τετραβορικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

4.2. Εξοπλισμός

4.2.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

4.2.2. Πεχόμετρο.

4.2.3. Ηλεκτρόδιο υάλου.

4.2.4. Ηλεκτρόδιο αναφοράς καλυμμένα.

4.3. Διαδικασία

Ρυθμίστε το πεχόμετρο με τη δόσμευση του ρυθμιστικού διαλύματος αναφοράς (4.1.1).

Προπαρασκευάστε ένα διάλυμα ή υδρόλυμα 10 % του προς ανάλυση προϊόντος μέσα σε νερά και διηθήστε. Μετρήστε το pH. Εάν είναι ίσο ή υψηλότερο από 12, είναι αναγκαίο να διενεργηθεί ποσοτικός προσδιορισμός.

5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

5.1. Τιτλοδότηση σε υδατικό μέσο

5.1.1. Αντιδραστήρια

5.1.1.1. Τιτλοδοτημένο διάλυμα 0,1 N υδροχλωρικού οξέος.

5.1.2. Εξοπλισμός

5.1.2.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.1.2.2. Πεχόμετρο, κατά προτίμηση με σύστημα καταγραφής.

5.1.2.3. Ηλεκτρόδιο υάλου.

5.1.2.4. Ηλεκτρόδιο καλυμμένα αναφοράς.

5.1.3. Διαδικασία

Ζυγίστε με ακρίβεια μέσα σε ένα ποτήρι 150 ml μια κοσμητική δοκιμαστική μεταξύ 0,5 και 1 g.

Σε περίπτωση παρουσίας αμμωνίας, προσθέστε μερικά αφαίρδια υάλου. Τοποθετήστε το ποτήρι μέσα σ' έναν ξηραντήρα κενού, αφαιρέστε τον αέρα με τη δόσμευση μιας υδραντλίας μέχρις ότου η οσμή της αμμωνίας να μην είναι πλέον αντιληπτή (περίπου 3 ώρες).

Διαλύστε ή διασκορπίζετε το υπόλειμμα σε 100 ml νερού. Τιτλοδοτήστε με τη δόσμευση του διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,1 N (5.1.1.1) καταγράφοντας τη μεταβολή του pH (5.1.2.2).

5.1.4. Υπολογισμοί

Προσδιορίστε τα σημεία καμπής της καμπύλης τιτλοδότησης. Όταν το πρώτο σημείο καμπής παρουσιάζεται σε pH κατώτερο από 7, το δείγμα δεν περιέχει υδροξείδια του νατρίου ή του καλίου. Όταν σχηματίζονται δύο ή περισσότερα σημεία καμπής της καμπύλης, μόνο το πρώτο πρέπει να ληφθεί υπόψη.

Σημειώστε τον όγκο του διαλύματος τιτλοδότησης στο πρώτο αυτό σημείο καμπής.

Έστω ότι: V ο όγκος του διαλύματος τιτλοδότησης σε ml, M το βάρος της κοσμητικής δοκιμαστικής σε g.

Η συγκέντρωση υδροξειδίου του νατρίου ή και καλίου στο δείγμα εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα (% m/m) ως υδροξείδιο του νατρίου με τον τύπο:

$$\% \text{ υδροξειδίου του νατρίου} = 0,4 \frac{V}{M}$$

Μπορεί να παρουσιαστεί η περίπτωση κατά την οποία, παρά τις ενδείξεις για την παρουσία αρκετά σημαντικής ποσότητας υδροξειδίου του νατρίου ή/και του καλίου, η καμπύλη τιτλοδότησης να μην παρουσιάζει ευκρινές σημείο καμπής. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει να διενεργηθεί νέος προσδιορισμός σε ισοπροπανόλη.

5.2. Τιτλοδότηση μέσα σε ισοπροπανόλη

5.2.1. Αντιδραστήρια

5.2.1.1. Ισοπροπανόλη

5.2.1.2. Τιτλοδοτημένο υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1,0 N.

5.2.1.3. Το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,1 N σε ισοπροπανόλη προπαρασκευάζεται αμέσως πριν από τη χρήση, με αραιώση του υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1,0 N με ισοπροπανόλη.

5.2.2. Εξοπλισμός

5.2.2.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2.2.2. Πεχόμετρο, κατά προτίμηση με σύστημα καταγραφής.

5.2.2.3. Ηλεκτρόδιο υάλου.

5.2.2.4. Ηλεκτρόδιο αναφοράς καλυμμένα.

5.2.3. Διαδικασία

Ζυγίστε με ακρίβεια σε ένα ποτήρι 150 ml λήψη δοκιμαστικού δείγματος μεταξύ 0,5 και 1 g.

Σε περίπτωση παρουσίας αμμωνίας, προσθέστε μερικά αφαίρδια υάλου, τοποθετήστε το ποτήρι σε έναν ξηραντήρα κενού, αφαιρέστε τον αέρα με τη δόσμευση μιας υδραντλίας μέχρις ότου η οσμή της αμμωνίας να μην είναι πλέον αντιληπτή (περίπου 3 ώρες).

Διαλύστε ή διασκορπίζετε το υπόλειμμα σε 100 ml ισοπροπανόλης. Τιτλοδοτήστε με το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,1 N μέσα σε ισοπροπανόλη (5.2.1.3), καταγράφοντας τη μεταβολή του φαινόμενου pH (5.2.2.2).

5.2.4. Υπολογισμοί

Η ίδια μέθοδος όπως στο σημείο 5.1.4. Το πρώτο σημείο καμπής είναι ορατό σε φαινόμενο pH περίπου 9.

5.3. Εκαναληψιμότητα (*)

Για επικριτικότητα της ταξής του 5^{ου} ως $\text{N}_2(\text{OH})$ κατά βάρος, η διακύβη μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,25%.

(*) Σύμφωνα με τα πρότυπα ISO/DIS 5725.

IV. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΟΥ ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΤΟΥ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΕΡΙΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΚΟΜΗΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος που περιγράφεται παρακάτω είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό και την ανίχνευση του οξαλικού οξέος και των αλκαλικών αλάτων του μέσα σε προϊόντα περιποίησης της κόμης.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέσα σε άχρωμα υδατικά ή αλκοολικά διαλύματα και πλύματα (lousings), τα οποία περιέχουν 5 % περίπου οξαλικό οξύ ή ισοδύναμο ποσοστό επί τους εκατό αλκαλικού οξαλικού αλάτος.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε οξαλικό οξύ ή/και αλκαλικά άλατα του οξέος αυτού, που προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τους εκατό κατά μάζα ως ελεύθερο οξαλικό οξύ.

3. ΑΡΧΗ

Αφού αφαιρεθούν οι επιφανειακά ενεργοί ανιοντικές ουσίες με τη βοήθεια υδροχλωρικής p-τολουιδίνης, το οξαλικό οξύ ή/και τα οξαλικά άλατα καταβυθίζονται με μορφή οξαλικού ασβεστίου* έπειτα διενεργείται διήθηση του διαλύματος. Το ίζημα διαλύεται έπειτα σε θειικό οξύ και τιτλοδοτείται με τη βοήθεια υπερμαγγανικού καλίου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

*Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Διάλυμα οξικού αμμωνίου 5% κατά μάζα.

4.2. Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 10% κατά μάζα.

4.3. Αιθανόλη 95 % (όγκο/όγκο).

4.4. Τετραχλωράνθρακας.

4.5. Διαιθυλαιθέρας.

4.6. Διάλυμα διυδροχλωρικής p-τολουιδίνης 6,8 % κατά μάζα.

4.7. Διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου 0,1 N.

4.8. Θειικό οξύ 20% κατά μάζα.

4.9. Υδροχλωρικό οξύ 10% κατά μάζα.

4.10. Οξικό νάτριο · 3H₂O.

4.11. Παγώμορφο οξικό οξύ.

4.12. Θειικό οξύ (1 : 1).

4.13. Κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου τουバリウ.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Διαχωριστικές χοάνες, 500 ml.

5.2. Ποτήρια, 50 και 600 ml.

5.3. Γυάλινα χωνιά διήθησης G-4.

5.4. Ογκομετρικοί κύλινδροι, 25 και 100 ml.

5.5. Σιφόνια, 10 ml.

5.6. Φιάλες για διήθηση εν κενά, 500 ml.

5.7. Αντίλη ντρου.

5.8. Βαθμολογημένο θερμομέτρο από 0 έως 100 °C.

5.9. Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας.

5.10. Μαγνητικές ράβδοι ανάδευσης επενδυμένες με τεφλόν.

5.11. Προχοΐδα, 25 ml.

5.12. Κοινικές φιάλες, 250 ml.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Ζυγίστε 6 έως 7 g δείγματος σε ένα γυάλινο ποτήρι των 50 ml, φέρτε το pH στο 3 με τη βοήθεια αραιού υδροχλωρικού οξέος (4.9) και μεταγγίστε το διάλυμα με τη βοήθεια 100 ml αποσταγμένου ύδατος σε μια διαχωριστική χοάνη. Προσθέστε έπειτα 25 ml αιθανόλης (4.3), 25 ml διαλύματος διυδροχλωρικής p-τολουιδίνης (4.6) και 25 έως 30 ml τετραχλωράνθρακα (4.4) και ανακινήστε θινάτά το μείγμα.

6.2. Μετά το διαχωρισμό των φάσεων, αφαιρέστε το υποκείμενο α τρώμα (οργανική φάση), επαναλάβετε την εκχύλιση με τη βοήθεια των αντιδραστηρίων που αναφέρονται στο σημείο 6.1 και αφαιρέστε καλά την οργανική φάση.

6.3. Μεταγγίστε το υδατικό διάλυμα σε ένα γυάλινο ποτήρι 600 ml και αφαιρέστε τον υπόλοιπο τετραχλωράνθρακα φέροντας το διάλυμα σε βρασμό.

6.4. Προσθέστε 50 ml διαλύματος οξικού αμμωνίου (4.1), φέρτε το διάλυμα σε θρασμό (5.9), προσθέστε 10 ml θερμού διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου (4.2) στο διάλυμα που βράζει, αναδύοντας ταυτόχρονα, έτσι ώστε να σχηματισθεί ίζημα.

6.5. Ειλέγξτε εάν το ίζημα είναι πλήρες προσθέτοντας μερικές αταγυνες διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου (4.2), αφήστε να κρυσώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προσθέστε αναδύοντας (5.10) 200 ml αιθανόλης (4.3) και αφήστε το να ηρεμήσει 30 λεπτά.

6.6. Διηθήστε το υγρό μέσα σε μια γυάλινη χοάνη διήθησης (5.3), μεταφέρετε το ίζημα μέσα στη χοάνη διήθησης με μια μικρή ποσότητα θερμού ύδατος (50 έως 60 °C) και πλύντε το ίζημα με κρύο νερό.

6.7. Πλύντε το ίζημα από πέντε φορές με λίγη αιθανόλη (4.3) και λίγο διαιθυλαιθέρα (4.5), έπειτα διαλύστε το ίζημα μέσα σε 50 ml θερμού θειικού οξέος (4.8) παραλαμβάνοντας το τελευταίο ένα μέρος της χοάνης διήθησης κάτω από μειωμένη πίεση.

6.8. Μεταγγίστε το διάλυμα χωρίς καμία απώλεια σε μια κοινική φιάλη (5.12) και τιτλοδοτείστε με τη βοήθεια ενός διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου (4.7) μέχρις ότου επιτευχθεί ένας ασθενής ροδόχρους χρωματισμός.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος εκφραζόμενη ως οξαλικό οξύ, επί τους εκατό κατά μάζα υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% \text{ οξαλικό οξύ} = \frac{A \times 4,50179 \times 100}{E \times 1000}$$

όπου:

A = η κατανάλωση υπερμαγγανικού καλίου 0,1 N, μετρημένη σύμφωνα με το σημείο 6.8.

E = η ποσότητα δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στο σημείο 6.1, σε γραμμάρια.

4,50179 = ο συντελεστής της μετατροπής για το οξαλικό οξύ.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*)

Για περιεκτικότητα σε οξαλικό οξύ της τάξης του 5 % κατά βάρος, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,15%.

9. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

9.1. Αρχή

Το οξαλικό οξύ ή/και τα οξαλικά άλατα καταβυθίζονται με τη μορφή οξαλικού ασβεστίου και διαλύονται μέσα σε θειικό οξύ. Προσθέτουμε έπειτα λίγο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, το οποίο αποχρωματίζεται και προκαλεί το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα. Περνώντας αυτό το διοξείδιο του άνθρακα μέσα από ένα διάλυμα υδροξειδίου τουバリウ, προκαλούμε το σχηματισμό ενός λευκού ιζήματος (γαλακτώδες) ανθρακικούバリウ.

9.2. Διαδικασία

9.2.1. Υποβάλλτε ένα μέρος του δείγματος για ανάλυση στην επεξεργασία που περιγράφεται στα σημεία 6.1 έως 6.3 παραπάνω, ώστε να αφαιρεθούν τα απορρυπαντικά που μπορεί να περιέχει.

9.2.2. Σε 10 ml περίπου διαλύματος, που λήφθηκε σύμφωνα με το σημείο 9.2.1, προσθέστε με την άκρη μιας σπάτουλας λίγο οξικό νάτριο (4.10) και αξινίστε το διάλυμα σε μερικές σταγόνες παγώμορφου οξικού οξέος (4.11).

9.2.3. Προσθέστε διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 10 % (4.2) και διηθήστε το διάλυμα. Διαλύστε το ίζημα του οξαλικού ασβεστίου σε 2 ml θειικού οξέος (1 : 1) (4.12).

9.2.4. Μεταγγίστε το διάλυμα μέσα σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα και προσθέστε σταγόνα προς σταγόνα 0,5 ml περίπου διαλύματος υπερμαγγανίου καλίου 0,1 N (4.7). Εάν υπάρχει οξαλικό άλας, το διάλυμα αποχρωματίζεται, αργά στην αρχή και μετέπειτα γρήγορα.

9.2.5. Αμέσως μετά την προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου, τυποθετήστε πάνω στο δοκιμαστικό σωλήνα ένα μικρό γυάλινο σωλήνα κατάλληλων διαστάσεων ο οποίος να είναι εφοδιασμένος με κόμμα για τον δοκιμαστικό σωλήνα. Θερμάνετε ελαφρά το κατεχόμενο και συλλέξτε το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίστηκε μέσα σε ένα κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου τουバリウ (4.13). Ο σχηματισμός, μετά από 3 έως 5 λεπτά, ενός γαλακτώδους νέφους ανθρακικούバリウ δείχνει την παρουσία οξαλικού οξέος.

V. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟΥ ΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΟΔΟΝΤΟΚΡΕΜΕΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό με χρωματογραφία αέριας φάσης του χλωροφορμίου μέσα στις οδοντόκρεμες. Η μέθοδος προβλέπεται για τον προσδιορισμό χλωροφορμίου έως 5 %.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα χλωροφορμίου, που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τους εκατό κατά μάζα προϊόντος.

3. ΑΡΧΗ

Φέρουμε την οδοντόκρεμα σε αιώρημα μέσα σε ένα μείγμα διμεθυλοφορμαμίδιου και μεθανόλης, προσθέτοντας μια ορισμένη ποσότητα ακετονιτρίλιου και εσωτερικό πρότυπο. Μετά από φυγόκεντρηση, αναλύουμε ένα μέρος της υγρής φάσης με αέρια χρωματογραφία και υπολογίζουμε την περιεκτικότητα σε χλωροφόρμιο.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

*Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Potapak Q, ή chromatosorb 101 ή ισοδύναμο (80 έως 100 mesh).

4.2. Ακετονιτρίλιο.

4.3. Χλωροφόρμιο.

4.4. Διμεθυλοφορμαμίδιο.

4.5. Μεθανόλη.

4.6. Διάλυμα εσωτερικού προτύπου:

Μεταφέρετε με αιφώνιο 5 ml και διμεθυλοφορμαμίδιου (4.4) σε μια ογκομετρική φιάλη 50 ml και προσθέστε περίπου 300 mg (M) ακετονιτρίλιου επαρκώς ζυγισμένου. Συμπληρώστε ως τη χαραγή με διμεθυλοφορμαμίδιο και αναμείξτε.

4.7. Διάλυμα για τον προσδιορισμό του συντελεστή σχετικής απόκρισης: Μεταφέρετε με σιφόνιο 5 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (4.6) σε μια ογκομετρική φιάλη 10 ml και προσθέστε περίπου 300 mg (M₁) χλωροφορμίου (4.3) επαρκώς ζυγισμένου. Συμπληρώστε ως τη χαραγή με διμεθυλοφορμαμίδιο και αναμείξτε.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Αναλυτικός ζυγός.

5.2. Χρωματογράφος αέριας φάσης, εφοδιασμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

5.3. Σύριγγα έγχυσης 5 ή 10 μl, βαθμολογημένη κατά 0,1 μl.

5.4. Σιφόνια ογκομετρικά 1, 4 και 5 ml.

5.5. Ογκομετρικές φιάλες χωρητικότητας 10 και 50 ml.

5.6. Δοκιμαστικές σωλήνες περίπου 20 ml με βιδωτό κόμμα, Sovirel France ή παρόμοιος. Το εσωτερικό του κόμματος είναι εφοδιασμένο με μια πλάκα από πλαστική ύλη της υφούς η μία όψη είναι καλυμμένη με τεφλόν.

5.7. Φυγόκεντρος.

(*) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 5725.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 6.1. Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας
- 6.1.1. Υλικό στήλης υάλου
Μήκος: 150 cm.
Εσωτερική διάμετρος 4 mm.
Εξωτερική διάμετρος 6 mm.
- 6.1.2. Πλήρωση: Porapak Q ή chromatobond 101 ή ισοδύναμο 80 έως 100 mesh (4.1).
- 6.1.3. Ανιχνευτής: ιονιαμός φλόγας.
Ρυθμίστε την ευαισθησία του κατά τρόπο ώστε μετά από έγχυση τριών ml του διαλύματος 4.7, το ύψος της κορυφής του ακετονιτρίλιου να καλύπτει περίπου τα τρία τέταρτα του συνόλου της κλίμακας.
- 6.1.4. Φέρον αέριο: άζωτο, παροχή 65 ml/min.
Βοηθητικό αέριο: υδρογόνο.
Ρυθμίστε την παροχή των αερίων στο επίπεδο του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας κατά τρόπο ώστε η παροχή του αέρα ή του οξυγόνου να είναι πενταπλάσια έως δεκαπλάσια του υδρογόνου.
- 6.1.5. Θερμοκρασίες
Διάταξη βιαδίου: 210 °C.
Ανιχνευτής: 210 °C.
Στήλη: 175 °C.
- 6.1.6. Καταγραφέας
Ταχύτητα εκτύλιξης: 100 cm/h περίπου.

- 6.2. Προετοιμασία δείγματος
Διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμασίας από ένα σωλήνα ο οποίος δεν έχει ακόμη ανοιχτεί. Αφαιρέστε το ένα τρίτο του περιεχομένου, σφραγίστε πάλι τα σωλήνα, αναμείξτε προσεκτικά το υπόλοιπο περιεχόμενο μέσα στο σωλήνα και έπειτα λάβετε την ποσότητα δοκιμασίας.

- 6.3. Προσδιορισμός
- 6.3.1. Ζυγίστε, με ακρίβεια 10 mg, 6 ή 7g (M_0) οδοντόκρεμας, η οποία έχει υποστεί προετοιμασία σύμφωνα με το σημείο 6.2 μέσα σε ένα σωλήνα με διωτικό κόμπο (5.6) και προσθέστε τρία σφαιρίδια υάλου.
- 6.3.2. Μεταφέρετε, με τη βοήθεια σιφωνίου, 5 ml διωτικού εσωτερικού προτύπου (4.6), 4 ml διμεθυλο-λο-οκταμυδίου (4.4) και 1 ml μεθανόλης (4.5) μέσα στο σωλήνα, σφραγίστε με το διωτικό κέμα και ομιογεντοποιήστε.
- 6.3.3. Αναδύστε επί μισή ώρα με τη βοήθεια ενός μηχανικού αναδευτήρα και φυγοκεντρίστε επί 15 λεπτά, διατηρώντας το σωλήνα κλειστό, με ταχύτητα τέτοια ώστε να υπάρχει σαφής διαχωρισμός των φάσεων.
(Παρατήρηση: Συμβαίνει ορισμένες φορές η υγρή φάση να μην είναι διαυγής μετά τη φυγοκέντρωση. Μπορούμε να δελτιώσουμε την κατάσταση προσθέτοντας 1 έως 2 g χλωριούχου νατρίου μέσα στην υγρή φάση και έπειτα να φυγοκεντρίσουμε πάλι.)
- 6.3.4. Εγχύστε 3 ml του διαλύματος αυτού (6.3.3) υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο σημείο 6.1. Επαναλάβετε την ενέργεια αυτή. Υπό τις συνθήκες που αναφέρονται παραπάνω, μπορούμε να δώσουμε τους ακόλουθους χρόνους καθυστέρησης:
Μεθανόλη: περίπου 1 λεπτό.
Ακετονιτρίλιο: περίπου 2,5 λεπτά.
Χλωροφόρμιο: περίπου 6 λεπτά.
Διμεθυλοοκταμυδίου: 15 λεπτά.
- 6.3.5. Προσδιορισμός του συντελεστή σχετικής απόκρισης
Εγχύστε 3 ml του διαλύματος (4.7) για τον καθορισμό του συντελεστή αυτού. Επαναλάβετε την ενέργεια αυτή. Προσδιορίζετε καθημερινά το συντελεστή σχετικής απόκρισης.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

- 7.1. Υπολογισμός της σχετικής απόκρισης
- 7.1.1. Μετρήστε το ύψος και το πλάτος στο μισό ύψος των κορυφών του ακετονιτρίλιου και του χλωροφορμίου και υπολογίστε το εμβαδόν των δύο κορυφών με τον τύπο: ύψος × πλάτος στο μισό ύψος.
- 7.1.2. Προσδιορίστε το εμβαδόν των κορυφών του ακετονιτρίλιου και του χλωροφορμίου στα χρωματογραφήματα που λήφθηκαν σύμφωνα με το σημείο 6.3.5 και υπολογίστε τη σχετική απόκριση f_s με τη βοήθεια του τύπου:

$$f_s = \frac{A_s \times M_i}{M_s \times A_i} = \frac{A_s \times 1/10 M}{A_i \times M_i}$$

όπου:

f_s = ο συντελεστής σχετικής απόκρισης για το χλωροφόρμιο.

A_s = το εμβαδόν της κορυφής του χλωροφορμίου (6.3.5).

A_i = το εμβαδόν της κορυφής του ακετονιτρίλιου (6.3.5).

M_s = η ποσότητα του χλωροφορμίου σε mg ανά 10 ml διαλύματος που αναφέρεται στο σημείο 6.3.5 (= M_1).

M_i = η ποσότητα ακετονιτρίλιου σε mg ανά 10 ml διαλύματος που αναφέρεται στο σημείο 6.3.5 (= $1/10 M$).

Υπολογίστε το μέσο όρο των τιμών που υπολογίστηκαν.

7.2. Υπολογισμός της περιεκτικότητας σε χλωροφόρμιο

- 7.2.1. Υπολογίστε, σύμφωνα με τον τρόπο που περιγράφεται στο σημείο 7.1.1, το εμβαδόν των κορυφών του χλωροφορμίου και του ακετονιτρίλιου των χρωματογραφημάτων που λήφθηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο σημείο 6.3.4.
- 7.2.2. Υπολογίστε την περιεκτικότητα σε χλωροφόρμιο της οδοντόκρεμας με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% X = \frac{A_s \times M_i}{f_s \times M_{sx} \times A_i} \times 100 \% = \frac{A_s \times M}{f_s \times A_i \times M_0 \times 100}$$

όπου:

%X = η περιεκτικότητα σε χλωροφόρμιο της οδοντόκρεμας επί τους εκατό κατά μάζα.

A_s = το εμβαδόν της κορυφής του χλωροφορμίου (6.3.4).

A_i = το εμβαδόν της κορυφής του ακετονιτρίλιου (6.3.4).

M_{sx} = το βάρος σε mg του δείγματος που προετοιμάστηκε σύμφωνα με το σημείο 6.3.1 (= $1000 \times M_0$).

M_i = η ποσότητα του ακετονιτρίλιου σε mg ανά 10 ml διαλύματος που ελήφθη σύμφωνα με το σημείο 6.3.2 ($1/10 M$).

Υπολογίστε το μέσο όρο των περιεκτικότητων που ελήφθησαν και εκφράστε το αποτέλεσμα με προσέγγιση 0,1 %.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*)

Για μια περιεκτικότητα σε χλωροφόρμιο περίπου 3 % κατά βάρος, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,3%.

VI. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό του ψευδαργύρου που υπάρχει μέσα στα καλλυντικά προϊόντα με μορφή χλωριούχου αλάτος, θεικού αλάτος, φαινόλ-σοουλφονικού αλάτος ή συνδυασμού μερικών από τα άλατα αυτά.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα % κατά μάζα σε ψευδάργυρο του δείγματος, βρίσκεται με αταθμικό προσδιορισμό της σύμπτωσης ένωσης Zn (2-μεθυλο-8-υδροξυκυκνολίνη).

3. ΑΡΧΗ

Ο ψευδάργυρος στο διάλυμα καταβυθίζεται σε όξινο περιβάλλον με τη μορφή:

Zn (2-μεθυλο-8-υδροξυκυκνολίνη). Μετά από διήθηση και ξήρανση, το ίζημα ζυγίζεται.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

- 4.1. Αμμωνία 25 % κατά μάζα ($d_4^{20} = 0,91$).

- 4.2. Παγόμορφο οξικό οξύ.

- 4.3. Οξικό αμμώνιο.

- 4.4. 2-μεθυλο-8-υδροξυκυκνολίνη

- 4.5. Διάλυμα αμμωνίας 6 % (μάζα/όγκο)

Φέρτε 240 g αμμωνίας (4.1) σε μια ογκομετρική φιάλη των 1000 ml, συμπληρώστε ως τη χαραγή με αποσταγμένο νερό και αναμείξτε.

- 4.6. Διάλυμα οξικού αμμωνίου 0,2 M

Διαλύστε μέσα σε μια ογκομετρική φιάλη 1 000 ml, 15,4 g οξικού αμμωνίου (4.3) μέσα σε αποσταγμένο νερό. Συμπληρώστε ως τη χαραγή με αποσταγμένο νερό και αναμείξτε.

- 4.7. Διάλυμα 2-μεθυλο-8-υδροξυκυκνολίνης

Σε μια ογκομετρική φιάλη των 100 ml διαλύστε 5 g 2-μεθυλο-8-υδροξυκυκνολίνης σε 12 ml παγόμορφο οξικού οξέος. Συμπληρώστε ως τη χαραγή με αποσταγμένο νερό και αναμείξτε.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- 5.1. Ογκομετρικές φιάλες των 100 και 1 000 ml.

- 5.2. Γυάλινα ποτήρια των 400 ml.

- 5.3. Ογκομετρικοί κύλινδροι των 50 και 150 ml.

- 5.4. Βαθμολογημένα σιφόνια των 10 ml.

- 5.5. Γυάλινες χάνες διήθησης G-4.

- 5.6. Φιάλες διήθησης κενού των 500 ml.

- 5.7. Υδραντλίες

- 5.8. Θερμόμετρο βαθμολογημένο από 0 μέχρι 100 °C

- 5.9. Ξηραντής εφοδιασμένος με κατάλληλο ξηραντικό μέσο και υγραμετρικό δείκτη, π.χ. αλκυλ-καφέλη ή ανάλογο υλικό.

- 5.10. Πυριαιτήριο ρεθμισμένο σε θερμοκρασία 150 ± 2 °C.

- 5.11. Πεχάμετρο

- 5.12. Θερμαινόμενη πλάκα.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- 6.1. Ζυγίστε ακριβώς έως 10 g (M) του προς εξέταση δείγματος, το οποίο πρέπει να περιέχει 50 έως 100 mg περίπου ψευδαργύρου, τοποθετήστε το σε ένα ποτήρι των 400 ml, προσθέστε 50 ml αποσταγμένου νερού και αναμείξτε.

- 6.2. Προσθέστε 2 ml διαλύματος 2-μεθυλο-8-υδροξυκυκνολίνης (4.7) για κάθε 10 mg ψευδαργύρου που περιέχονται μέσα στο διάλυμα (6.1) και αναμείξτε.

- 6.3. Αραιώστε με 150 ml αποσταγμένου νερού, φέρτε τη θερμοκρασία (5.12) του διαλύματος σε 60 °C και προσθέστε ααδουοντας 45 ml διαλύματος οξικού αμμωνίου 0,2 M (4.6).

- 6.4. Αναδεύοντας, φέρτε το pH του διαλύματος σε 5,7 έως 5,9 με τη βοήθεια αμμωνιακού διαλύματος 6 % (4.5). Ελέγξτε το pH του διαλύματος με τη βοήθεια ενός πεχαμέτρου.

- 6.5. Αφήστε το διάλυμα να ιερμείσει επί 30 λεπτά, διηθήστε το διάλυμα με τη βοήθεια μιας υδραντλίας διά μεσου μιας χοντκής διήθησης G-4, η οποία να έχει ξηρανθεί προηγουμένως (150 °C) και να έχει ζυγισθεί μετά από ψύξη (M_0). Πλύνετε το συγκεντρωθέν ίζημα μέσα στη χοντρή με 150 ml αποσταγμένου νερού το οποίο να έχει θερμανθεί στους 95 °C.

- 6.6. Τοποθετήστε τη χοντρή μέσα σε ένα πυριαιτήριο ξήρανσης ρυθμισμένο σε 150 °C και αφήστε να ξηρανθεί επί μία ώρα.

- 6.7. Βγάλε τη χοντρή από το πυριαιτήριο, τοποθετήστε την σε έναν ξηραντήρα (5.9) και προσδιορίστε τη μάζα της (M_1), αφού την'χετε φέρει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Υπολογίστε την περιεκτικότητα του δείγματος σε ψευδάργυρο επί τους εκατό κατά μάζα με τη βοήθεια του τύπου:

(*) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 5725.

- $\% \text{ ψευδάργυρος} = \frac{(M_1 - M_0) \times 17,12}{M}$
- όπου:
- M = η μάζα σε γραμμάρια του δείγματος που προετοιμάστηκε σύμφωνα με το σημείο 6.1.
- M₀ = η μάζα σε γραμμάρια της κενής και ξηρής χοάνης διήθησης (6.5).
- M₁ = η μάζα σε γραμμάρια της χοάνης διήθησης με το ιζήμα (6.7).
8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*)
- Για μια περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο της τάξης του 1 % κατά βάρος η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,1 %.
- VII. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΟΥ Ρ-ΦΑΙΝΟΛΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ
1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΛΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
- Η μέθοδος αυτή περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του ρ-φαινόλосуλφονικού οξέος σε καλλυντικά προϊόντα όπως είναι τα αεροζόλ και τα πλύματα (lotions) προσώπου.
2. ΟΡΙΣΜΟΣ
- Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ρ-φαινόλосуλφονικό οξύ, η οποία προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα ως ανόδος ρ-φαινόλосуλφονικός ψευδάργυρος.
3. ΑΡΧΗ
- Η ποσότητα δοκιμασίας συμπυκνώνεται υπό μειωμένη πίεση, διαλύεται μέσα στο νερό και καθαρίζεται με εκχύλιση χλωροφόρμιου. Ο προσδιορισμός του ρ-φαινόλосуλφονικού οξέος διενεργείται με ιωδιομετρία επί ενός κλάσματος του διηθημένου υδατικού διαλύματος.
4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ
- Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.
- 4.1. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ 36 % κατά βάρος ($d_4^{20} = 1,18$).
- 4.2. Χλωροφόρμιο.
- 4.3. Βουτανόλη-1.
- 4.4. Παγώμοφο οξικό οξύ.
- 4.5. Ιωδιούχο κάλιο.
- 4.6. Βρωμιούχο κάλιο.
- 4.7. Ανθρακικό νάτριο.
- 4.8. Σουλφανλικό οξύ.
- 4.9. Νιτρώδες νάτριο.
- 4.10. Διάλυμα βρωμικού καλίου 0,1 N.
- 4.11. Διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N.
- 4.12. Υδατικό διάλυμα αμύλου 1% (μάζα / όγκο).
- 4.13. Υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου 2% (μάζα/όγκο).
- 4.14. Υδατικό διάλυμα νιτρώδους νατρίου 4,5 % (μάζα/όγκο).
- 4.15. Διάλυμα διζόνης 0,05 % (μάζα/όγκο) σε χλωροφόρμιο.
- 4.16. Διαλύτης ανάπτυξης
- Βουτανόλη-1/παγώμοφο οξικό οξύ/νερό (= 4 : 1 : 5 μέρη κατ' όγκο) Μετά από ανάμειξη μέσα σε μια διαχωριστική χοάνη, αφαιρούμε την υποκείμενη φάση.
- 4.17. Αντιδραστήριο Pauly
- Διαλύστε, θερμαίνοντας, 4,5 g σουλφανλικού οξέος (4.8) σε 45 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (4.1) και αραιώστε με νερό έως τα 500 ml. Ψύξτε 10 ml του διαλύματος σε μια λεπτή με παγωμένο νερό και προσθέστε, ανακινώντας, 10 ml ενός ψυχρού διαλύματος νιτρώδους νατρίου (4.14).
- Αφήστε το μείγμα να ηρεμήσει επί 15 λεπτά σε 0°C (στη θερμοκρασία αυτή, το διάλυμα είναι σταθερό για μία έως τρεις ημέρες) και προσθέστε, ακριβώς πριν από τον ψεκασμό (7.5), 20 ml διαλύματος ανθρακικού νατρίου (4.13).
- 4.18. Πλάκες από κυταρίνη έτοιμες για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, σχήματος 20 x 20 cm και πάχους στιβάδας 0,25 mm.
5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
- 5.1. Σφαιρικές φιάλες με εσφυρισμένο πόμα των 100 ml.
- 5.2. Διαχωριστική χοάνη των 100 ml.
- 5.3. Κωνικές φιάλες με εσφυρισμένο πόμα των 250 ml.
- 5.4. Προχοΐδα των 25 ml.
- 5.5. Σιφόνια μεταφοράς των 1,2 και 10 ml.
- 5.6. Ογκομετρικό σιφόνιο των 5 ml.
- 5.7. Σύριγγα έγχυσης των 10 μl, βαθμολογημένη κατά 1/10 μl.
- 5.8. Θερμόμετρο βαθμολογημένο από 0 έως 100°C.
- 5.9. Λουτρό ύδατος εξυλισμένο με θερμαντικό στοιχείο.
- 5.10. Πυρνατήριο, επαρκώς αεριζόμενο και ρυθμιζόμενο σε 80°C.
- 5.11. Συνήθη εξαρτήματα για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.
6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ
- Για την ανίχνευση και για τον προσδιορισμό του ρ-φαινόλосуλφονικού οξέος μέσα σε αερόλυμα (αερίσολ), όπως περιγράφονται παρακάτω, χρησιμοποιούμε το υπόλειμμα που λαμβάνεται με την απομάκρυνση από το δοχείο τον αερόλυμα των διαλυτικών και προσθητικών, τα οποία είναι πτητικά σε κανονική πίεση.

7. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ
- 7.1. Σε έξι σημεία από τη γραμμή εκκίνησης, η οποία βρίσκεται σε απόσταση 1 cm από το κάτω μέρος της πλάκας από κυταρίνη (4.18), εναποθέστε διαδοχικά με τη βοήθεια μιας σύριγγας (5.7) 5 μl υπολείμματος (δ) ή δείγματος.
- 7.2. Θέστε την πλάκα μέσα σε θάλαμα α οποίος περιέχει ήδη το διαλύτη ανάπτυξης (4.16) και περιμένετε έως ότου το μέτωπο του διαλυτή φθάσει σε μια γραμμή η οποία απέχει 15 cm από τη γραμμή εκκίνησης.
- 7.3. Αφού βγάλετε την πλάκα από το θάλαμο, αποξηράνετε την σε 80°C ως την πλήρη εξάχνιση του οξικού οξέος. Έπειτα ψεκάστε το διάλυμα του ανθρακικού νατρίου (4.13) πάνω στην πλάκα και αφήστε να ξηραίνεται στον αέρα.
- 7.4. Καλύψτε τη μισή πλάκα με μια γυάλινη πλάκα και ψεκάστε το διάλυμα διζόνης 0,05 % (4.15) πάνω στο μη καλυμμένο μισό. Σε περίπτωση παρουσίας ιόντων ψευδαργύρου εμφανίζονται κηλίδες ερυθροπορφύρας πάνω στο χρωματογράφημα.
- 7.5. Καλύψτε έπειτα με μια γυάλινη πλάκα το μισό της πλάκας η οποία δέχθηκε τον ψεκασμό της διζόνης και ψεκάστε το αντιδραστήριο Pauly (4.17) στο άλλο μισό. Σε περίπτωση παρουσίας ρ-φαινόλосуλφονικού οξέος, μια κηλίδα καστανοπικρινική τυχής Rf 0,26 περίπου, εμφανίζεται πάνω στο χρωματογράφημα ενώ μια κηλίδα κίτρινη τυχής Rf 0,45 περίπου, δείχνει την παρουσία π-φαινόλосуλφονικού οξέος.
8. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ
- 8.1. Ζυγίστε 10 g δείγματος ή υπολείμματος (6) σε μια σφαιρική φιάλη των 100 ml και, με τη βοήθεια ενός θερμοκρασιακού εξατμιστή κενού, συμπυκνώστε το μέχρις ότου σχεδόν ξηραίνεται σε ένα λουτρό ύδατος θερμοκρασίας 40°C.
- 8.2. Μεταφέρετε με σιρόνιο 10 ml νερού (V₁) μέσα σε μια φιάλη και διαλύστε τα υπόλειμμα της συμπύκνωσης (8.1) με θέρμανση.
- 8.3. Μεταγίστε ποσοτικά το διάλυμα μέσα σε μια διαχωριστική χοάνη (5.2), εκχυλίστε το υδατικό διάλυμα δύο φορές με 20 ml χλωροφόρμιου (4.2). Μετά από κάθε διαχωρισμό, απορρίψτε τη φάση του χλωροφόρμιου.
- 8.4. Δηθήστε το υδατικό διάλυμα με τη βοήθεια ενός πυκνωτή ή ημού.
- Ανάλογα με την προβλεπόμενη περιεκτικότητα σε ρ-φαινόλосуλφονικό οξύ, μεταφέρετε με σιρόνιο 1 ή 2 ml (V₂) του διηθημένου μέσα σε μια κωνική φιάλη των 250 ml (5.3) και διαλύστε με νερό μέχρις ότου σχηματιστούν 75 ml διαλύματος.
- 8.5. Προσθέστε 2,5 ml υδροχλωρικού υξός 36 % (4.1) και 2,5 g βρωμιούχου καλίου (4.6), αναμειγνύετε και θερμαίνετε το διάλυμα σε 50°C μέσα σε λουτρό ύδατος.
- 8.6. Με τη βοήθεια μιας προχοΐδας, προσθέστε την ποσότητα του διαλύματος βρωμικού καλίου 0,1 N (4.10) που είναι αναγκαίο για να μεταβληθεί σε κίτρινο το χρώμα του διαλύματος, του οποίου η θερμοκρασία διατηρείται σε 50°C.
- 8.7. Προσθέστε 3 ml διαλύματος βρωμικού καλίου (4.10), πυρνατίστε τη φιάλη και τοποθετήστε την 10 λεπτά σε λουτρό ύδατος σε 50°C. Εάν μετά από τα 10 αυτά λεπτά, ο χρωματισμός έχει εξαφανιστεί, προστίστε ακόμα 2 ml διαλύματος βρωμικού καλίου (4.10) και ξαναβάλετε την πυρνατημένη φιάλη επί 10 ακόμη λεπτά σε λουτρό ύδατος σε 50°C. Σημειώστε τη συνολική ποσότητα του προσυθθέντος βρωμικού καλίου (a).
- 8.8. Ψύξτε το διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προσθέστε 2 g ιωδιούχου καλίου (4.5) και αναμειγνύετε.
- 8.9. Με τη βοήθεια ενός διαλύματος θειοθειικού νατρίου 0,1 N (4.11), τιτλοδοτήστε το σχηματιζόμενο ιώδιο. Προς το τέλος της τιτλοδότησης, προσθέστε μερικές σταγόνες διαλύματος αμύλου (4.12) για δείκτη. Σημειώστε την ποσότητα του χρησιμοποιηθέντος θειοθειικού νατρίου (b).
9. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ
- Υπολογίστε την περιεκτικότητα του δείγματος ή του υπολείμματος σε ρ-φαινόλосуλφονικό ψευδάργυρο επί τοις εκατό κατ'όλη μάζα με τη βοήθεια του τύπου:
- $$\% \text{ ρ-φαινόλосуλφονικό οξύ του ψευδαργύρου} = \frac{(a-b) \times V_1 \times 0,00514 \times 100}{m \times V_2}$$
- όπου:
- a = η συνολική ποσότητα σε ml του προσυθθέντος διαλύματος βρωμικού καλίου 0,1 N (8.7).
- b = η ποσότητα σε ml του διαλύματος θειοθειικού νατρίου 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση (8.9).
- m = η ποσότητα του προϊόντος ή του υπολείμματος που εξετάστηκε (8.1) σε mg.
- V₁ = ο όγκος σε ml του ληφθέντος διαλύματος σύμφωνα με το σημείο 8.2.
- V₂ = ο όγκος σε ml του διηθημένου που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση (8.4).
- Παρατήρηση: Στην περίπτωση των αεροζόλ, το αποτέλεσμα των μετρήσεων σε % κατά βάρος του υπολείμματος (6) πρέπει να μετατραπεί σε ποσοστό επί τοις εκατό του αρχικού προϊόντος. Αυτή η μετατροπή γίνεται σύμφωνα με τους κανόνες δειγματοληψίας των αεροζόλ.
10. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*)
- Για μια περιεκτικότητα περίπου 5 % ρ-φαινόλосуλφονικού ψευδαργύρου, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,5 %.
11. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ
- Σύμφωνα με τις διατάξεις της οδηγίας 76/768/ΕΟΚ περί καλλυντικών προϊόντων, το πλύμα (lotions) προσώπου και τα αποσμητικά μπορούν να περιέχουν κατ' ανώτατο όριο 6,4% κατά βάρος ρ-φαινόλосуλφονικό ψευδάργυρο (4-υδροξυβενζυλοσουλφονικό ψευδάργυρο). Εξαιτίας της διαπίστευσης αυτής είναι αναγκαίο να καθορισθεί όχι μόνο η περιεκτικότητα σε ρ-φαινόλосуλφονικό οξύ, αλλά επίσης και η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο. Εάν πωληθείται ως ρ-φαινόλосуλφονικό οξύ, 0,1588 η περιεκτικότητα σε ρ-φαινόλосуλφονικό ψευδάργυρο που υπολογίστηκε στο σημείο 9, λαμβάνεται η ελάχιστη περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο του προϊόντος επί τοις εκατό κατά βάρος, όπως προκύπτει από την καταμετρηθείσα περιεκτικότητα σε ρ-φαινόλосуλφονικό οξύ. Η πραγματική περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο, όπως μετράται με τις σταδιακές μεθόδους (ανατρέξτε στις σχετικές διατάξεις), μπορεί να είναι υψηλότερη, λόγω του ότι τα καλλυντικά προϊόντα μπορούν επίσης να περιέχουν χλωριούχο και θειικό ψευδάργυρο.

(*) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 5725.

(*) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 5725.

VIII. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΟΜΗ

ΑΝΤΙΚΛΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΛΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Ο λωδομετρικός προσδιορισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου από καλλυντικό είναι έγκυρος, άσπαστος, αλλά κυρίως εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο ο δείκτης αλληλεπιδρά με το δείγμα. Πριν, λοιπόν, επιχειρήσει ο λωδομετρικός προσδιορισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου, πρέπει απαραίτητα να δοκιμασθούν και να πιστοποιηθούν οι άλλοι παράγοντες εξειδίκευσης που ενδεχομένως παριέρκονται. Η πιστοποίηση αυτή πραγματοποιείται με δύο χειρισμούς, ο πρώτος αφορά τα υπεροξειδικά, τα βρωμικά και το υπεροξειδίο του υδρογόνου, ο δεύτερος το υπεροξειδίο του βορίου.

A. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΟΞΕΙΚΩΝ, ΤΩΝ ΒΡΩΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

1. ΑΡΧΗ

Το υπεροξεικό νάτριο, κάλιο και άμμωνιο, το βρωμικό κάλιο και νάτριο και το υπεροξειδίο του υδρογόνου, ανιχνεύονται ή όχι από υπεροξειδία του βορίου, ανιχνεύονται με κατιούσα χρωματογραφία επί χάρτου, με τη βοήθεια δύο διαλυτών αναπτύξεως.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

2.1. Υδατικά διαλύματα αναφοράς 0,5 % (m/v) των ακόλουθων ενώσεων:

- 2.1.1. υπεροξεικό νάτριο
- 2.1.2. υπεροξεικό κάλιο
- 2.1.3. υπεροξεικό άμμωνιο
- 2.1.4. βρωμικό κάλιο
- 2.1.5. βρωμικό νάτριο
- 2.1.6. υπεροξειδίο του υδρογόνου

2.2. Διαλύτης αναπτύξεως Α, αιθανόλη 80 % (v/v)

2.3. Διαλύτης αναπτύξεως Β, βενζόλιο-μεθανόλη-ισοαμυλική αλκοόλη — νερό (34-38-18-10 v)

2.4. Αντιδραστήριο Α, υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου 10 % (m/v)

2.5. Αντιδραστήριο Β, υδατικό διάλυμα άμμου 1 % (m/v)

2.6. Αντιδραστήριο Γ, υδροχλωρικό οξύ (m/m)

2.7. Υδροχλωρικό οξύ 4 N

3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.1. Χάρτης χρωματογραφίας (Whatman No 3 και No 4 ή ισοδύναμος)

3.2. Μικροσφώνιο ενός ml

3.3. Όγκομετρικές φιάλες των 10 ml

3.4. Πτυχωτοί ήθμοι

3.5. Συσκευή για κατιούσα χρωματογραφία επί χάρτου

4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

4.1. Προϊόντα διαλυτά στο νερό

Ετοιμάζονται δύο διαλύματα δείγματος, για διάλυση αντίστοιχα 1 και 5 g του προϊόντος σε 100 ml νερού. Για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5, χρησιμοποιείται 1 ml από καθένα από τα δύο αυτά διαλύματα.

4.2. Προϊόντα μερικώς διαλυτά στο νερό

Ζυγίζονται 1 και 5 g δείγματος, φέρονται σε αιώρηση σε 50 ml νερού, ο όγκος συμπληρώνεται στο 100 ml και ακολουθεί ανάμιξη. Διηθούνται τα δύο αιώρηματα με πτυχωτό ήθμο (3.4) και χρησιμοποιείται 1 ml από καθένα από τα δύο διηθήματα για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5.

Ετοιμάζονται δύο νέα αιώρηματα από 1 και 5 g δείγματος σε 50 ml νερού, αζιζίνονται με άραιο υδροχλωρικό οξύ (2.7), ο όγκος τους συμπληρώνεται στο 100 ml με νερό και ακολουθεί ανάμιξη. Διηθούνται τα δύο αιώρηματα με πτυχωτό ήθμο (3.4) και χρησιμοποιείται 1 ml από καθένα από τα δύο διηθήματα για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5.

4.3. Κρέμες

Ομοιογενοποιούνται χωριστά 5 και 20 g προϊόντος σε 100 ml νερού, και χρησιμοποιούνται τα προϊόντα της διασποράς για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. Μέσα σε δύο θαλάμους, για κατιούσα χρωματογραφία επί χάρτου, τοποθετείται όριστη ποσότητα των διαλυτών αναπτύξεως Α (2.2) και Β (2.3) και κορύνονται οι θαλάμοι με τους άκρους των διαλυτών τουλάχιστον επί 24 ώρες.

5.2. Σε ταινία χάρτου για χρωματογραφία (Whatman No 3 ή ισοδύναμο) μήκους 40 cm και πλάτους 20 cm (3.1) ή άλλου κατάλληλου σχήματος, οπισθίως σε έκαστο σημείο εκκίνησης 1 ml από ένα από τα διηθώμενα διαλύματα δείγματος και αναφοράς, που έχουν παρασκευαστεί όπως αναφέρονται στα σημεία 4. και 2.1, και εξατμίζεται ο διαλύτης στον αέρα.

5.3. Τοποθετείται η ταινία (5.2) μέσα στο θάλαμο, που έχει πληρωθεί με το διαλύτη Α (5.1), και αφήνεται το χρωματογράφημα προς ανάπτυξη, μέχρις ότου το μέτωπο του διαλύτη διανύσει 35 cm (περίπου 15 ώρες).

5.4. Επαναλαμβάνονται οι χειρισμοί, που περιγράφονται στα 5.2 και 5.3, με χάρτη χρωματογραφίας (Whatman No 4 ή ισοδύναμο) (3.1) και το διαλύτη Β. Αφήνεται το χρωματογράφημα προς ανάπτυξη, μέχρις ότου ο διαλύτης αναπτύξεως διανύσει 35 cm (περίπου 5 ώρες).

5.5. Έκείτα από την ανάπτυξη αποσύρονται οι ταινίες χάρτου από τους θαλάμους και ξηραίνονται στον αέρα.

5.6. Έμφανιση των κηλίδων με ψεκασμό:

5.6.1. Με το αντιδραστήριο Α (2.4) και άμεως μετά με το αντιδραστήριο Β (2.5). Οι κηλίδες των υπεροξεικών εμφανίζονται πρώτα από χρωματογράφημα, ακολουθούμενες από τις κηλίδες του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Οι κηλίδες αυτές επισημαίνονται με γραφίδα.

5.6.2. Με το αντιδραστήριο Γ (2.6) από χρωματογραφήματα που λαμβάνονται από 5.6.1. Έμφανίζονται κηλίδες τετρα-κυανές, που υποδηλώνουν την παρουσία βρωμικών.

5.7. Υπό τις συνθήκες που αναφέρονται άνωτέρω, για τους διαλύτες Α (2.2) και Β (2.3), οι τιμές Rf των διαλυμάτων αναφοράς (2.1) είναι οι ακόλουθες:

| | Διαλύτης Α (2.2) | Διαλύτης Β (2.3) |
|---------------------------|---------------------|---------------------|
| Υπεροξεικό νάτριο | 0,40 | 0,10 |
| Υπεροξεικό κάλιο | 0,40 | 0,02 + 0,05 |
| Υπεροξεικό άμμωνιο | 0,50 | 0,10 + 0,20 |
| Βρωμικό νάτριο | 0,40 | 0,20 |
| Βρωμικό κάλιο | 0,40 | 0,10 + 0,20 |
| Υπεροξειδίο του υδρογόνου | 0,80 | 0,80 |

B. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΒΟΡΙΟΥ

1. ΑΡΧΗ

Η παρουσία υπεροξειδίου του βορίου καταδεικνύεται:

— άφενός με σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου, έκείτα από δόξινση του δείγματος (Α, 4.2),

— αφετέρου με την πιστοποίηση ιόντων βορίου.

Άσκουσα υπεροξεικών (Α): Προστίθεται άραιο θειικό οξύ σε ένα μέρος του διαλύματος του δείγματος (Β, 4.1), όποτε σχηματίζεται λευκό ίζημα θειικού βορίου. Η παρουσία ιόντων βορίου μέσα στο διάλυμα δείγματος (Β.4.1) επιβεβαιώνεται με χρωματογραφία επί χάρτου, όπως αναφέρεται κατωτέρω στο 5.

Σε περίπτωση ταυτόχρονης παρουσίας υπεροξειδίου του βορίου και υπεροξεικών (Β, 4.2), έκείτα από αλκαλική τήξη του υπολείμματος του διαλύματος (Β.4.2) και διάλυση σε υδροχλωρικό οξύ, καταδεικνύεται η παρουσία ιόντων βορίου με χρωματογραφία κατή με καταβύθιση υπό μορφή θειικών.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

2.1. Μεθανόλη

2.2. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ 36 % (m/m)

2.3. Υδροχλωρικό οξύ 8 N

2.4. Θειικό οξύ 4 N

2.5. Rhodizionate disodique

2.6. Χλωριούχο βάριο (BaCl₂ 2H₂O)

2.7. Άνυδρο άνθρακτικό νάτριο

2.8. Υδατικό διάλυμα χλωριούχου βορίου 1 % (m/v)

2.9. Διαλύτης αναπτύξεως, μεθανόλη — υδροχλωρικό οξύ πυκνότητας 36 % — νερό (80 + 10 + 10 v)

2.10. Αντιδραστήριο, υδατικό διάλυμα rhodizionate disodique 0,1 % (m/v) το διάλυμα παρασκευάζεται μόλις πριν από τη χρήση του

3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.1. Μικροσφώνιο των 5 ml

3.2. Χωνετήρια από λευκόχρυσο

3.3. Όγκομετρικές φιάλες των 100 ml

3.4. Χάρτης χρωματογραφίας (Schleicher και Schüll 2043b ή ισοδύναμος). Τοποθετείται επί μία νύκτα μέσα στο θάλαμο χρωματογραφίας (Α, 3.5) που περιέχει το διαλύτη (Β, 2.9) και ξηραίνεται

3.5. Πτυχωτοί ήθμοι

3.6. Συνέθης συσκευή για άνωουσα χρωματογραφία επί χάρτου

4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

4.1. Προϊόντα που δεν περιέχουν υπεροξειδικά

4.1.1. Ομοιογενοποιούνται ή διαλύονται 2 g του προϊόντος μέσα σε 50 ml νερού, και με υδροχλωρικό οξύ (Β, 2.3) φέρεται το ΡΗ του διαλύματος περίπου στο 1.

4.1.2. Μεταγγίζεται το διάλυμα (αίωρημα) μέσα σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml. Προστίθεται νερό μέχρι της χαράξης και το σύνολο αναμιγνύεται. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθεί η χρωματογραφία επί χάρτου, που περιγράφεται στο 5, και για την ανίχνευση του βορίου, με καθίζηση, ως θεικού.

4.2. Προϊόντα που περιέχουν υπεροξειδικά

4.2.1. Ομοιογενοποιούνται ή διαλύονται 2 g του προϊόντος σε 10 ml νερού και διηθούνται.

4.2.2. Προστίθεται στο ξηρανθέν υπόλειμμα άνθρακτικό νάτριο (Β, 2.7) από 7 κλοίσιο έως 10 κλοίσιο του βόρου του, αναμιγνύεται και τήκεται το μίγμα σε χωνετήριο στο λευκόχρυσο (Β, 3.2) επί μία ώρα.

4.2.3. Ακολουθεί ψύξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, και το προϊόν της τήξης φέρεται σε αιώρηση μέσα σε 50 ml νερού και διηθείται (Β, 3.5).

- 4.2.4. Ακολουθεί διάλυση σε υδροχλωρικό όξύ 5 N (B, 2.3.) και δ δοσος φέρεται στα 10 ml με νερό. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της χρωματογραφίας επί χαρτού, που περιγράφεται στο 5, και για την ανίχνευση του βαρίου, με καθίζηση, ως βισμούδι.

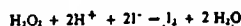
5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- 5.1. Μέσα σε θάλαμο, για άνωστρα χρωματογραφία επί χαρτού, τοποθετείται ορισμένη ποσότητα διαλύτη (B, 2.9) και κορένεται ο θάλαμος τουλάχιστον επί 15 ώρες.
- 5.2. Σε φύλλο χαρτού χρωματογραφίας, επεξεργασμένου προηγουμένως όπως υποδεικνύεται στο (B, 3.4), αποτίθενται αντίστοιχα σε τρία σημεία έκκλιση, 5 μl από καθένα από τα παρασκευασμένα διαλύματα (B, 4.1.2) και (B, 4.2.4), και από το διάλυμα αναφοράς (B, 2.8).
- 5.3. Έξατμίζεται ο διαλύτης στον αέρα και αφήνεται το χρωματογράφημα να αναπτυχθεί καθέτως, μέχρις ότου ο διαλύτης αποστύξεως διατρέξει 30 cm.
- 5.4. Έξογεται το χρωματογράφημα από το θάλαμο και ξηραίνεται στον αέρα.
- 5.5. Οι κηλίδες στο χρωματογράφημα εμφανίζονται με ψεκασμό με το αντιδραστήριο B, 2.10. Έμφανίζονται παρουσία βαρίου, έρυθρες κηλίδες με R_f περίπου 0,10.

Γ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

1. ΑΡΧΗ

Ο ιωδιμετρικός προσδιορισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου βασίζεται στην ακόλουθη αντίδραση:



Πρόκειται για μία βραδεία αντίδραση, αλλά είναι δυνατή να επιταχυνθεί με προσθήκη μολυβδαίνικου έμμωνίου. Το σχηματιζόμενο ιώδιο, προσδιορίζεται με μεθόδους τιτλοδοτήσεως με διάλυμα θειοθειικού νατρίου, επιτρέπεται τόν υπολογισμό της περιεκτικότητας σε υπεροξείδιο του υδρογόνου.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, προσδιορίζεται σύμφωνα με την παρούσα μέθοδο, εκφράζεται επί τους εκατό κατά μάζα.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

3.1. Θειικό όξύ 2 N

3.2. Ιωδιούχο κάλιο

3.3. Μολυβδαίνικος έμμωνιο

3.4. Διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N

3.5. Διάλυμα ιωδιούχου κυλίου 10 % (m/v). Το διάλυμα παρασκευάζεται μόλις πριν από τη χρήση του.

3.6. Διάλυμα μολυβδαίνικου έμμωνίου 20 % (m/v)

3.7. Διάλυμα άμύλου 1 % (m/v)

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Ύαλινα κατήρια των 100 ml

4.2. Προσπίδα των 50 ml

4.3. Όγκομετρικές φιάλες των 250 ml

4.4. Όγκομετρικοί κύλινδροι των 25 και 100 ml

4.5. Βαθμολογημένα σιφόνια των 10 ml

4.6. Κωνικές φιάλες των 250 ml

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- 5.1. Σε κατήρια των 100 ml, ζυγίζεται ποσότητα (m γραμμάρια) του προϊόντος, που αντιστοιχεί σε 0,5 g περίπου υπεροξειδίου του υδρογόνου. Μεταφέρεται ποστικό σε όγκομετρική φιάλη των 250 ml με τη βοήθεια μικρής ποσότητας νερού, συμπληρώνεται μέχρι της χάραγής με νερό και αναμειγνύεται.

- 5.2. Μεταφέρονται με οφέονο, 10 ml του διαλύματος του δείγματος (5.1), σε κωνική φιάλη των 250 ml (4.5) και προστίθενται διαδοχικά 100 ml θειικού όξους 2 N (3.1), 20 ml διαλύματος ιωδιούχου κυλίου (3.5) και 3 σταγόνες διαλύματος μολυβδαίνικου έμμωνίου (3.6).

- 5.3. Τιτλοδοτείται όμως ως σχηματιζόμενο ιώδιο με τη βοήθεια του διαλύματος του θειοθειικού νατρίου 0,1 (3.4) και, άκρως πριν από την προσέγγιση του ισοδύναμου σημείου, προστίθενται μερικά ml του διαλύματος του άμύλου, ως δείκτης. Σημειώνεται η ποσότητα, σε ml, του θειοθειικού νατρίου 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε (V).

- 5.4. Σύμφωνα με τη διαδικασία που υποδεικνύεται στα 5.2 και 5.3 πραγματοποιείται λευκός προσδιορισμός, αντικαθιστώντας τα 10 ml διαλύματος του δείγματος με 10 ml νερού. Σημειώνεται η ποσότητα, σε ml, του θειοθειικού νατρίου 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε (V₀).

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα του προϊόντος σε υπεροξείδιο υδρογόνου επί τους εκατό κατά μάζα (% m/m), σύμφωνα με τον τύπο:

$$\% \text{ υπεροξείδιο του υδρογόνου} = \frac{(V - V_0) \times 1,7008 \times 250 \times 100}{m \times 10 \times 1000}$$

$$= \frac{(V - V_0) \times 4,252}{m}$$

m = η ποσότητα σε γραμμάρια του εξεταζόμενου προϊόντος (5.1).

V₀ = η ποσότητα, σε ml, του διαλύματος θειοθειικού 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε για το λευκό προσδιορισμό (5.4).

V = η ποσότητα, σε ml, του διαλύματος θειοθειικού 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση του διαλύματος του δείγματος (5.3).

7. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (°)

Για περιεκτικότητα, σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, της τάξεως του 6 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών, που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα, δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,2% σε απόλυτη τιμή.

IX. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΗΜΙ-ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ ΣΤΙΣ ΤΡΙΑΟΨΑΦΕΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΛΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει, στις τριχοβαφές με μορφή κρέμας και υγρού, την ανίχνευση και τόν ημι-ποσοτικό προσδιορισμό των ακόλουθων ουσιών:

| Όνομασία των ούσιων | Σύμβολο |
|---|---------|
| Διαμινobenζόλιο 1-2-διαμινobenζόλιο (ο-φαινυλενοδιαμίνη) | (OPD) |
| 1-3-διαμινobenζόλιο (μ-φαινυλενοδιαμίνη) | (MPD) |
| 1-4-διαμινobenζόλιο (π-φαινυλενοδιαμίνη) | (PPD) |
| Διαμιντολουόλιο 3-4-διαμιντολουόλιο (ο-τολουενοδιαμίνη) | (OTD) |
| 2-4-διαμιντολουόλιο (μ-τολουενοδιαμίνη) | (MTD) |
| 2-5-διαμιντολουόλιο (π-τολουενοδιαμίνη) | (PTD) |
| Διαμνοφαινόλες 2-4-διαμνοφαινόλη | (DAP) |
| Υδροκινόνη 1-4-διυδροξυβενζόλιο | (H) |
| ο-ναφθόλη | (aN) |
| Πυρογαλλόλη 1-2-3-τριυδροξυβενζόλιο | (P) |
| Ρεζορκίνη 1-3-διυδροξυβενζόλιο | (R) |

2. ΑΡΧΗ

Οι χρωστικές δευδωσές εκχυλίζονται, σε PH 10, από τις βαφές με μορφή κρέμας ή υγρού με τη βοήθεια αιθανόλης 96 % και ανιχνεύονται με μονοδιάστατη (5) ή/και διοδιάστατη (6) χρωματογραφία λεπτής ατοβάδας.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ούσιων, συγκρίνεται η χρωματογραφική εικόνα των δειγμάτων, που λαμβάνεται με τέσσερα συστήματα αναπτύξεως, προς εκείνη των διαλυμάτων των προϊόντων αναφοράς που έχουν υποβληθεί σε χρωματογραφία.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

3.1. Απώλυτη αιθανόλη

3.2. Ακετόνη

3.3. Αιθανόλη 96 % (v/v)

3.4. Αμμωνία 25 % (d₂₀²⁰ = 0,91)

3.5. L (+) ασκορβικό όξύ

3.6. Χλωροφόρμιο

3.7. Ιεκυλεξένη

3.8. Άζωτο

3.9. Τολουόλιο

3.10. Βενζόλιο

3.11. 1-βουτανόλη

3.12. 2-βουτανόλη

3.13. Υποφωσφορικές όξες 50 %

3.14. Αντιδραστήριο διαζονισκό:

δύναται να χρησιμοποιηθεί:

— είτε το 4 νιτρο-1-βενζυλο-διαζωνιακό άλας σταθεροποιημένο από ιόν σουλφονωμένου χλωροβενζολίου π.χ. (έρυθρο 2 JN Francolor ή ισοδύναμο),

— είτε το 2-χλωρο-4-νιτρο-1-βενζολο-διαζωνιακό άλας σταθεροποιημένο από το ναφθαλενο-βενζολικό ιόν π.χ. (NNCD αντιδραστήριο — Ref No 74150 FLUKA ή ισοδύναμο).

3.15. Νιτρικός έργυρος

3.16. Π-διμεθυλαμινοβενζαλδεΐδη

(°) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725.

- 3.17. 2-5 διμεθυλοφαινόλη
- 3.18. Χλωριούχος οξείκος (III) ή H_2O
- 3.19. Υδροχλωρικό οξύ 10 % m/v
- 3.20. Ουσίες αναφοράς
Οι ουσίες αναφοράς είναι εκείνες που υποδεικνύονται στην παράγραφο 1. «έντικείμενο και πεδίο εφαρμογής».
Στην περίπτωση διμεθυλοφαινόλης, η ουσία αναφοράς πρέπει να συντάσσεται αποκλειστικά από την υδροχλωρική μορφή (μόνο ή δι-) ή από τη μορφή βάσεως.
- 3.21. Διαλύματα αναφοράς 0,5 % (m/v)
Προσσκευάζεται διάλυμα 0,5 % (m/v) από κάθε μία από τις ουσίες αναφοράς (3.20).
Ζυγίζονται 50 g + 1 mg ουσίας αναφοράς σε δοκιμαστικό φιάλη των 10 ml.
Προστίθενται 5 ml αιθανόλης 96 % (3.3).
Προστίθενται 250 mg οξοκαρβικό οξύ (3.5).
Καθίσταται αλκαλικό με το αμμωνιακό διάλυμα (3.4) μέχρι pH 10.
Συμπληρώνεται από 10 ml με αιθανόλη 96 % και αναμειγνύεται.
Τα διαλύματα μπορούν να διατηρηθούν επί μιά εβδομάδα σε δροσερό μέρος, προστατευμένα από το φως.
Σε όριστες περιπτώσεις, κατά την προετοιμία του οξοκαρβικού οξέος και της αμμωνίας, είναι δυνατό να παραχθεί ίζημα. Πρέπει, τότε, να αφαιρεθεί προσεκτικά πριν γίνει ανάλυση.
- 3.22. Διαλύτης αναπτύξεως
- 3.22.1. Άκετόνη — χλωροφόρμιο — ταλουόλιο: 35-25-40 (v/v)
- 3.22.2. Χλωροφόρμιο — κυκλοξείδιο — απόλυτη αιθανόλη — αμμωνία 25 % 80-10-10-1 (v/v)
- 3.22.3. Βενζόλιο — δευτεροταγής βουτανόλη — νερό: 50-25-25 (v/v). Αναδεύεται καλά το μίγμα και λαμβάνεται η υπερκείμενη φάση έπειτα από καθίζηση στη θερμοκρασία του εργαστηρίου (μεταξύ 20 και 25 °C).
- 3.22.4. 1-βουτανόλη — χλωροφόρμιο και αντιδραστήριο M: 7-70-23 (v/v). Αφήνεται να κατασταλάξει προσεκτικά στους 20—25 °C και παραλαμβάνεται η υποκείμενη φάση.
Παρασκευή του αντιδραστηρίου M
 NH_4OH 25 % (v/v) (3.4) 24 δγκος
Υποκροφόρμιο οξύ 50 % (3.13) 1 δγκος
 H_2O 75 δγκος
Παρατήρηση
Οι διαλύτες αναπτύξεως, που περιέχουν αμμωνία, πρέπει να αναδεύονται καλά μόλις πριν από τη χρήση.
- 3.23. Έμφανιστές
- 3.23.1. Αντιδραστήριο διαζωνικό
Προσσκευάζεται υδατικό διάλυμα 5 % (m/v) του αντιδραστηρίου (3.14) που έχει επλυθεί. Τα διαλύματα αυτά ετοιμάζονται τη στιγμή που θα χρησιμοποιηθούν.
- 3.23.2. Αντιδραστήριο Ehrlich
Διαλύονται 2 g η-άιμεθυλαμινοβενζοϊκού οξέος (3.16) σε 100 ml ελαστικού υδροχλωρικού οξέος 10 % (m/v) (3.19).
- 3.23.3. 2-5 διμεθυλοφαινόλη-χλωριούχος οξείκος (III) $6H_2O$
Διάλυμα 1:
Διαλύεται 1 g άιμεθυλοφαινόλης (3.17) σε 100 ml αιθανόλης 96 % (3.3)
Διάλυμα 2:
Διαλύονται 4 g χλωριούχου οξείκου (III) $6H_2O$ (3.18) σε 100 ml αιθανόλης 96 % (3.3)
Κατά τη διάρκεια της εμφάνισης ψεκάζεται χωριστά πρώτα το διάλυμα 1, έπειτα το διάλυμα 2.
- 3.23.4. Αμμωνιακός νιτρικός όργουρος
Σε υδατικό διάλυμα 5 % (m/v) νιτρικού όργουρου (3.15) προστίθεται αμμωνία 25 % (3.4) μέχρι διαλύσεως του ιζήματος.

Το αντιδραστήριο αυτό παρασκευάζεται τη στιγμή της χρησιμοποίησής του. Δεν διατηρείται.

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- 4.1. Έξοπλισμός εργαστηρίου για χρωματογραφία λεπτής ατοβάθδας.
- 4.1.1. Περιβλήμα από πλαστικά ή γυαλί που επιτρέπει τη διατήρηση της πλάκας χρωματογραφίας σε άμεσο φως ή ζέλου κατά τη διάρκεια της απόθεσής και μέχρι την ανάπτυξη. Η προφύλαξη αυτή είναι αναγκαία, λαμβανομένη υπόψη της μεγάλης αναγκαστικής ικανότητας ορισμένων χρωστικών.
- 4.1.2. Σύριγγα των 10 ml, βαθμολογημένη ανά 0,2 ml με βελόνα εύθραυστη τμήματος ή καλύτερα «repeating dispenser», 50 ml, προσαρμοσμένη σε διάταξη ώστε να είναι δυνατή η διατήρηση της πλάκας υπό άζωτο.
- 4.1.3. Λεπτές ατοβάθδες διοξειδίου του πυριτίου έτοιμες για χρήση, πάχους 0,25 mm διαστάσεων 20×20 cm (Macherey και Nagel Silice G-HR ή ισοδύναμες).
- 4.2. Φυγόκεντρος 4 000 στροφών /min.
- 4.3. Σωλήνες φυγόκεντρου των 10 ml κλεισμένοι με ελακτικό βύσμα.
5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 5.1. Έπεξεργασία των δειγμάτων
Κατά το άνοιγμα του σωλήνα απαρτίζονται τα δύο ή τρία πρώτα cm κρέμας.
Σε σωλήνα φυγόκεντρου (4.3), στον οποίο προηγουμένως διαβίβαστηκε άζωτο, εισάγονται 300 mg οξοκαρβικού οξέος
3 g κρέμας ή 3 g ομογενοποιημένου υγρού.
Προστίθενται μερικές σταγόνες αμμωνίας (3.4), όν το pH είναι κυρίως το 10, και ο όγκος συμπληρώνεται από 10 ml με αιθανόλη 96 % (3.3).
Ομογενοποιείται το άζωτο υπό άζωτο, κωμμάτιζεται, και έπειτα φυγοκεντρείται στις 4.000 στροφές/λεπτό επί 10 λεπτά.
Χρησιμοποιείται το διάλυμα που επικρίνεται.

5.2. Χρωματογραφία

- 5.2.1. Άπλωση
Αποτίθεται υπό άζωτο, σε πλάκα διοξειδίου του πυριτίου (4.1.3) και σε 9 σημεία εκκινήσεως, 1 ml από καθένα από τα 11 διαλύματα αναφοράς.

Αυτά τα διαλύματα αναφοράς κατανέμονται ως εξής:

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----|----|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| R | P | H | PPD | DAP | PTD | OPD | OTD | MPD |
| MTD | aN | | | | | | | |

Έξω του αποτίθενται, σε κάθε ένα από τα σημεία 10 και 11, 2 ml των διαλυμάτων δειγμάτων που λαμβάνονται όπως περιγράφεται από 5.1.

Η πλάκα διατηρείται υπό άζωτο, μέχρις ότου υποβληθεί σε ανάπτυξη.

5.2.2. Ανάπτυξη

Εισάγεται η πλάκα σε θύλακο, ον όποιον προηγουμένως διαβίβαστηκε άζωτο και είναι κορεσμένος με έναν από τους 4 κατάλληλους διαλύτες (3.22), και αφήνεται προς ανάπτυξη, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 έως 25 °C) και από ακότος, μέχρις ότου το μέτωπο του διαλύτη διονύσει περίπου 15 cm από τη γραμμή εκκινήσεως.

Εξάγεται η πλάκα και ξηραίνεται, υπό άζωτο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5.2.3. Έμφανιση

Ψεκάζεται άμεσα η πλάκα με έναν από τους 4 εμφανιστές που παρατίθενται από 3.23.

5.2.4. Ανίχνευση

Συγκρίνονται τα Rf, και οι λευκότερες χρωματισμοί για το δείγμα, με εκείνα των αποθετιμένων ουσιών αναφοράς. Ο πίνακας 1 δίνει ενδεικτικά τα Rf και τους λευκότερες χρωματισμούς, για κάθε ουσία αναφοράς, σε σχέση με το διαλύτη αναπτύξεως και τους εμφανιστές. Σε περίπτωση αμφιβολίας ανίχνευσης, είναι δυνατό μερικές φορές να υπάρξει επιβεβαίωση προσθέτοντας από δείγμα την αντίστοιχη ουσία αναφοράς.

5.2.5. Ημι-ποσοτικός προσδιορισμός

Συγκρίνεται οπτικά ή ένταση των κηλίδων, που αντιστοιχούν σε κάθε ανιχνευμένη ουσία κατά το 5.2.4 με πρότυπη σειρά γνωστής και κατάλληλης συγκεντρώσεως, που λαμβάνεται από την αντίστοιχη ουσία αναφοράς.

Όταν η συγκέντρωση του αυτοαποκαλύπτου διαλύματος είναι πολύ υψηλή, άραιοι τα προς απόθεση διαλύματα και διεξάγεται νέος προσδιορισμός.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

| Πρότυπα αναφοράς (3.20) | Τιμές Rf και χρωματισμοί που λαμβάνονται όμοιας με τη εμφάνιση | | | | | | | |
|-------------------------------|--|--------|--------|--------|--|--------------------------------------|---|--|
| | Διαλύτες αναπτύξεως | | | | Έμφανιστές | | | |
| | Rf | | | | Χρωματισμοί | | | |
| | 3.22.1 | 3.22.2 | 3.22.3 | 3.22.4 | Αντιδραστήριο διαζωνικό (3.23.1) | Αντιδραστήριο Ehrlich (3.23.2) | Αντιδραστήριο διμεθυλοφαινόλης (3.23.3) | Αντιδραστήριο νιτρικού όργουρου (3.23.4) |
| OPD | 0,62 | 0,60 | 0,30 | 0,57 | καστανό άσθενές | — | — | καστανό άσθενές |
| MPD | 0,40 | 0,60 | 0,47 | 0,48 | καστανοιώδες * | κίτρινο | καστανό άσθενές | καστανό άσθενές |
| PPD | 0,20 | 0,50 | 0,30 | 0,48 | καστανό | ερυθρό έντονο * | ιώδες | τεφρό |
| OTD | 0,60 | 0,60 | 0,53 | 0,60 | καστανό * | πορτοκαλί άσθενές | καστανό άσθενές | καστανό-τεφρό |
| MTD | 0,40 | 0,67 | 0,45 | 0,60 | καστανέρυθρο * | κίτρινο | καστανό | μαύρο |
| PTD | 0,33 | 0,65 | 0,37 | 0,70 | καστανό | πορτοκαλί | ιώδες * | τεφρό |
| DAP | 0,07 | — | 0 | 0,05 | καστανό * | πορτοκαλί | ιώδες | καστανό |
| H | 0,50 | 0,35 | 0,80 | 0,20 | — | πορτοκαλί | ιώδες | μαύρο * |
| aN | 0,90 | 0,80 | 0,90 | 0,75 | καστανπορτοκαλί | — | ιώδες * | μαύρο |
| P | 0,37 | — | 0,67 | 0,05 | καστανό | ιώδες, πολύ άσθενές | καστανό πολύ άσθενές | καστανό * |
| R | 0,50 | 0,37 | 0,80 | 0,17 | πορτοκαλί * | ιώδες άσθενές | καστανό πολύ άσθενές | καστανό άσθενές |

Σημειώσεις: 1. Η OPD εμφανίζεται άσθενώς, ά διάλυτης (3.22.3) πρέπει να χρησιμοποιείται γρά σαφή διαχωρισμό της από την OTD.

2. * Υποδηλώνει την καλύτερη εμφάνιση.

6. ΕΞΕΤΑΣΗ ΜΕ ΔΙΣΔΙΔΑΣΤΑΤΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΛΕΠΤΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ

Για τη διαοδίαστατη χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας, που περιγράφεται κατωτέρω, απαιτούνται τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

6.1. Ουσίες και διαλύματα αναφορές

6.1.1. β-ναφθόλη (β-N)

6.1.2. 2-δμινοναφινόλη (DAP)

6.1.3. 3-δμινοναφινόλη (MAP)

6.1.4. 4-δμινοναφινόλη (PAP)

6.1.5. 2-νιτρο-π-φαινυλενοδιαμίνη (2-NPPD)

6.1.6. 4-νιτρο-π-φαινυλενοδιαμίνη (4-NOPD)

*Ετοιμάζεται διάλυμα 0,5 % (m/v) από κάθε μία από τις έξι πλεον ουσίες αναφορές, όπως υποδεικνύεται στο 3.2.1

6.2. Διαλύτης αναπτύξεως

6.2.1. Όξικό αιθύλιο-κυκλοεξάνιο-δμινωία 25 % (65:35:0,5 V)

6.3. Έμφανιστής

Σε θάλαμο αναπτύξεως, για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας, τοποθετείται δάλινο δοχείο. Μέσα στο δοχείο τοποθετούνται περίπου 2 g κρυσταλλικού ιωδίου και κλείνεται ά θάλαμος.

6.4. Χρωματογραφία

6.4.1. Χαραρρίονται δύο γραμμές, όπως υποδεικνύεται στο σχήμα 1 επί της άπορροφητικής στοιβάδας πλάκας χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας (4.1.3).

6.4.2. Αποτίθενται, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, στο σημείο εκκίνησης 1 (σχήμα 1), 1 έως 4 μl εκχυλίσματος (5.1). Η ποσότητα εξαρτάται από την ένταση των κηλίδων, που λαμβάνονται στο χρωματογράφημα (5.2).

6.4.3. Αποτίθενται, διανεμημένες μεταξύ των σημείων 2 και 3 (σχήμα 1) οι χρωστικές οξειδωσως που άνηχνεύθηκαν (ή θεωρείται ότι άνηχνεύθηκαν) από 5.2. Αποάταση μεταξύ των σημείων: 1,5 cm. Αποτίθενται 2 μl από καθένα από τα διαλύματα αναφορές, εξαιρείται της DAP, από την οποία πρέπει να αποτεθούν 6 μl. Οι χειρισμοί άεζόγονται υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

6.4.4. Έκαναλαμβάνονται οι χειρισμοί, που περιγράφονται από 6.4.3 για τα σημεία εκκίνησης 4 και 5 (σχήμα 1), και η πλάκα διατηρείται υπό ατμόσφαιρα αζώτου μέχρι τη χρωματογραφία.

6.4.5. Σε θάλαμο χρωματογραφίας, διαβιβάζεται άζωτο και ελίσγεται κατάλληλη ποσότητα διαλύτη άναπτύξεως 3.22.2. Η πλάκα (6.4.4) τοποθετείται μέσα στο θάλαμο και υποβάλλεται σε χρωματογραφία, κατά την πρώτη κατεύθυνση εκλούσως (σχήμα 1), στο άκότος. Η χρωματογραφία διαρκεί μέχρις άτου τό μέτωπο του διαλύτη διανύσει τουλάχιστον 13 cm.

6.4.6. Η πλάκα εξάγεται από τον έν λόγω θάλαμο και τοποθετείται από θάλαμο (4.1), από τον όποιο προηγουμένως έχει διέλθει ρεύμα άζώτου για να εξαιτριοθούν τα όλοκληριματα διαλύτη (τουλάχιστον έπί 60 λεπτά).

6.4.7. Με βαθμολογημένο αυφώνο ελίσγεται κατάλληλη ποσότητα του διαλύτη 6.2.1 σε θάλαμο, στον όποιο έχει άισχετευθεί άζωτο. Στο θάλαμο αυτό τοποθετείται η πλάκα ατραμμένη κατά 90° σε άσχση με την πρώτη κατεύθυνση εκλούσως (6.4.6), και υποβάλλεται σε χρωματογραφία κατά τη δεύτερη κατεύθυνση, από άκότος, μέχρις άτου τό μέτωπο του διαλύτη έγγισει τη γραμμή που είναι χαραγμένη επί της άπορροφητικής στοιβάδας. Εξάγεται η πλάκα από τό θάλαμο και εξαιτριοείται ό διαλύτης όταν άέρα.

6.4.8. Έκτιθεται η πλάκα έπί 10 λεπτά μέσα στο θάλαμο χρωματογραφίας με τους άτμούς ιωδίου (6.3) και έρμηνεύεται τό διοάστατο χρωματογράφημα βάσει των ουσιών αναφορές, που υποβλήθηκαν ταυτόχρονα σε χρωματογραφία (πίνακας 11).

Παρατήρηση

Γιά να έπιτευχθεί ό μέγιστος χρωματισμός των κηλίδων, τό χρωματογράφημα μετά από την εμφάνιση άφήνεται στον άέρα έπί μισή ώρα.

6.4.9. Η παρουσία των χρωστικών οξειδωσως, που παρατηρήθηκε στο 6.4.8, μπορεί να έπιβεβαιωθεί κατά τρόπο άναμριοβήτιο με έκανάληψη των χειρισμών, που περιγράφονται από 6.4.1 μέχρις 6.4.8 περιλαμβανομένου, φροντίζοντας να προστεθεί στο σημείο εκκίνησης 1, κοντά στην ποσότητα εκχυλίσματος που όρίζεται από 6.4.2, 1 μl των ουσιών αναφορές που άνηχνεύθηκαν στο 6.4.8.

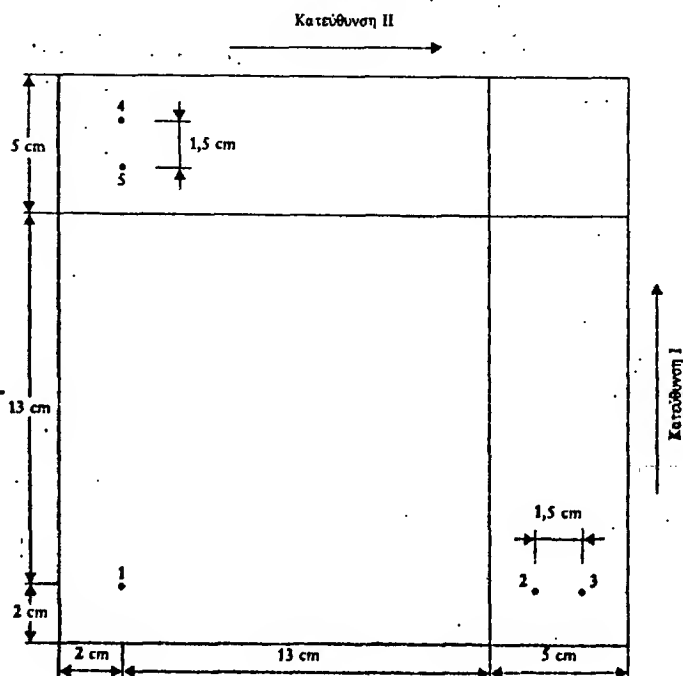
*Αν δέν άνευρεθεί καμιά άλλη κηλίδα ή έρμηνεία του άρχικού χρωματογραφήματος είναι ουατή.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11

Χρωματισμός των ουσιών αναφορές έπειτα από χρωματογραφία και έμφάνιση με άμους ιωδίου

| Ουσίες αναφορές | Χρωματισμός έπειτα από εμφάνιση με άτμούς ιωδίου |
|-----------------|--|
| R | πολύ άνοικτό καστανό |
| P | καστανό |
| α-N | ιώδες |
| β-N | άνοικτό καστανό |
| H | ιώδες-καστανό |
| MPD | κίτρινο-καστανό |
| PPD | ιώδες-καστανό |
| MTD | καστανό οκούρο |
| PTD | κίτρινο-καστανό |
| DAP | καστανό ακούρο |
| AOP | πορτοκαλί |
| MAP | κίτρινο-καστανό |
| PAP | ιώδες-καστανό |
| 2-NPPD | καστανό |
| 4-NOPD | πορτοκαλί |

Σχήμα 1



X. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΝΙΤΡΩΔΩΝ

A. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΛΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή ένδεικνύεται για την άνήχνευση των νιτρώδων από καλλυντικά. Έφαρμόζεται έως στις κρέμες, τα προϊόντα σε μορφή πώτας και στις όδοντόκρεμες.

2. ΑΡΧΗ

Ο χαρακτήρισμός των νιτρώδων πραγματοποιείται με τη βοήθεια της φαινυλοδραζόνης της 2-δμινοναφινόλης.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

*Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι άναλυτικής καθαρότητας.

3.1.

*Αραιό θεικό όξύ: όραώνονται 2 ml πυκνού θεικού όξέος ($d_4^{20} = 1,84$) σε 11 ml άπειταγμένου νερού.

3.2.

*Αραιό όδροχλωρικό όξύ: όραώνεται 1 ml πυκνού όδροχλωρικού όξέος ($d_4^{20} = 1,19$) σε 11 ml άπειταγμένου νερού.

3.3.

Μεθανόλη

3.4.

Διάλυμα φαινυλοδραζόνης της 2-δμινοναφινόλης (άντιδραστήριο Nitrine ®) σε μεθανόλη.

Ζυγίζονται 2 g Nitrine ® και ελίσγονται σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml. Προστίθενται, σε αταγόνες 4 ml άραιού όδροχλωρικού όξέος (3.2) και άκολουθεί άνάδευση. Συμπληρώνεται ό όγκος με μεθανόλη και άκολουθεί άνάμιξη μέχρις άτου τό διάλυμα καταστεί τελείως διαυγές. Τό διάλυμα διατηρείται σε φιάλη, καστανής όλου (4.3)

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1.

Ποτήρια των 50 ml

4.2.

Όγκομετρική φιάλη των 100 ml

4.3.

Φιάλη κοατανής όλου των 125 ml

4.4.

Υάλινες πλάκες των 10 x 10 cm

4.5.

Εκάτοια από πλαστική όλη

4.6.

Διηθητικός χάρτης των 10 x 10 cm

5.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1.

Μέρος του πρξ εξέταση άείγματος καιάνεται όμοιόμορφα πάνω ατήν δάλινη πλάκα (4.4), σε τρόπο ώστε τό πάχος της στοιβάδας να μην υπερβαίνει τό 1 cm.

5.2.

Φύλλο διηθητικού χόρτου έμβαπτιζεται σε άπειταγμένο νερό (4.6) και άποτίθεται κατάλληλα πάνω στο δείγμα, με τη βοήθεια της σκάτουλας (4.5).

5.3.

*Έπειτα από 1 min περίου, προστίθενται στο κέντρο του διηθητικού χάρτου:

— 2 σταγόνες άραιού θεικού όξέος (3.1), και κατόπιν

— 2 σταγόνες του διαλύματος Nitrine (3.4).

5.4.

Μετά από 5 έως 10 sec, άναφύεται ά διηθητικός χάρτης και εξέτάζεται από διάχυτα φως. Έρυθρώδης χρωματισμός καταδεικνύει την παρουσία νιτρώδων.

*Όταν η περιεκτικότητα σε νιτρώδη είναι χαμηλή, ο κώδικς χρωματισμός μετράται σε κίτρινο, σε διάστημα 5 έως 15 sec. Σε περίπτωση υπεργλυκαιμικών ποσοτήτων νιτρώδων ή μετατροπή αυτή επέρχεται μόνον έπειτα από 1 έως 2 λεπτά.

6. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ:

*Η ένταση του χρώδους χρωματισμού, καθώς και η διάρκεια της μετατροπής σε κίτρινο, μπορεί να παρέχει ένδειξη για την περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρώδη.

Β. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

*Η μέθοδος, που περιγράφεται κατωτέρω, έχει προσαρμοστεί για τον προσδιορισμό των νιτρώδων στα καλλυντικά.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρώδη, που προσδιορίζεται με την παρούσα μέθοδο εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα ως νιτρώδες νάτριο.

3. ΑΡΧΗ

*Έπειτα από διάλυση και διάγνωση του δείγματος, πραγματοποιείται χρωματομετρική αντίδραση με την Ν (α-ναφθολ-αιθυλενο-διαμίνη) και η ένταση του χρωματισμού που λαμβάνεται μετράται στα 538 nm.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

*Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. *Αντιδραστήρια διαλυμάτων (τά αντιδραστήρια αυτά δεν δύνανται να χρησιμοποιούνται περισσότερο από μία εβδομάδα μετά την παρασκευή τους).

4.1.1. *Αντιδραστήριο I (Cargex I): διαλύονται σε άκεταταμένο νερό 106 g σιδηροκυανούχου καλίου $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ και ο όγκος συμπληρώνεται στα 1 000 ml.

4.1.2. Αντιδραστήριο II (Cargex II): διαλύονται σε απεσταγμένο νερό 219,5 g οξικού ψευδαργύρου $2n (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ και 30 ml κρυσταλλικού οξικού οξέος και ο όγκος συμπληρώνεται στα 1 000 ml.

4.2. Διάλυμα νιτρώδους νατρίου: σε όγκομετρική φιάλη των 1 000 ml, διαλύονται 0,500 g νιτρώδους νατρίου σε άκεταταμένο νερό, και συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι της χαραγής. Αραιώνονται 10,0 ml από το μητρικό αυτό διάλυμα, σε όγκο 500 ml. 1 ml του τελευταίου αυτού διαλύματος = 10 μg $NaNO_2$.

4.3. Κανονικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.

4.4. Διάλυμα 0,2 % υδροχλωρικού σουλφοναμιδίου: διαλύονται 2 g σουλφοναμιδίου σε 800 ml νερού, υπό θέρμανση. Ψύχονται και προστίθενται 100 ml πυκνού HCl, υπό ανάδευση. Συμπλήρωση του όγκου στα 1 000 ml.

4.5. *Υδροχλωρικό οξύ 5 N.

4.6. *Αντιδραστήριο Ν-(α-ναφθολίου): το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται την ημέρα της χρησιμοποίησής του. Διαλύονται σε νερό 0,1 g δι-υδροχλωρικής Ν-(α-ναφθολ-αιθυλενο-διαμίνης) και συμπληρώνεται ο όγκος στα 100 ml.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. *Αναλυτικός ζυγός

5.2. *Όγκομετρικές φιάλες των 100, 250, 500 και 1 000 ml

5.3. Βαθμολογημένα σιφόνια

5.4. *Όγκομετρική κωνική φιάλη των 100 ml

5.5. Πτυχωτός ή ήμος απηλλαγμένος νιτρώδων, διαμέτρου 15 cm

5.6. *Υδρόλουτρο

5.7. Φασματοφωτόμετρο με κυψελίδες οπτικής διαδρομής 1 cm

5.8. Πεζόμετρο

5.9. Μικροπροχοίδια των 10 ml

5.10. Ποτήρι των 250 ml

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Ζυγίζονται, με ακρίβεια 0,1 mg, περίπου 0,5 g (m) ομοιογενποιημένου δείγματος και εισάγονται σε ποτήρι των 250 ml. Αραιούνται μέχρις όγκου περίπου 150 ml με θερμό απεσταγμένο νερό. Τοποθετείται το ποτήρι, επί μιάς ώρας, σε υδρόλουτρο στους 80° C, και αναδεύεται από καιρό σε καιρό.

6.2. Ψύχεται το περιεχόμενο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και προστίθενται διαδοχικά υπό ανάδευση, 2 ml από το αντιδραστήριο Cargex I (4.1.1) και 2 ml από το αντιδραστήριο Cargex II (4.1.2).

6.3. Ρυθμίζεται στο πεζόμετρο η τιμή του PH σε 8,3 με τη βοήθεια διαλύματος 1 N υδροξειδίου του νατρίου. Μεταγγίζεται το όλο ποσοτικό σε όγκομετρική φιάλη των 250 ml και συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι της χαραγής με απεσταγμένο νερό.

6.4. *Αναμειγνύεται και διηθείται σε πτυχωτό ήμο (5.5).

6.5. Σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml εφέρεται με σιφόνιο κατάλληλη ποσότητα (V ml) του διαυγούς διηθήματος, όχι άνω των 25 ml και αραιώνεται με άκεταταμένο νερό στα 60 ml.

6.6. *Αναμειγνύεται και προστίθενται 10,0 ml υδροχλωρικού σουλφοναμιδίου (4.4) και κατόπιν 6,0 ml υδροχλωρικού οξέος 5N (4.5). *Αναμειγνύεται και αφήνεται σε ήρεμία επί 5 min. Προστίθενται 2,0 ml του αντιδραστήριου Ν-(α-ναφθολίου) (4.6), ακολουθεί ανάδευση και αφήνεται σε ήρεμία επί 3 min. Συμπληρώνεται ο όγκος στα 10 ml και αναμειγνύεται.

6.7. *Έτοιμάζεται λευκός προσδιορισμός, επαναλαμβάνοντας τους χειρισμούς που έγιναν στο 6.5 και 6.6, χωρίς προσθήκη του αντιδραστήριου Ν-(α-ναφθολίου) (4.6).

6.8. Μετράται (5.7) η οπτική πυκνότητα του διαλύματος του δείγματος (6.6), σε 538 nm, σε σχέση με το λευκό προσδιορισμό (6.7).

6.9. *Αναγινώσκεται επί της καμπύλης αναφοράς (6.10) πραγματοποιείται η ανάγνωση της περιεκτικότητας σε νιτρώδες νάτριο, σε μg ανά 100 ml διαλύματος (m_1), που αντιστοιχεί στην οπτική πυκνότητα του δείγματος (6.8).

6.10. Καμπύλη αναφοράς. Με τη βοήθεια του διαλύματος νιτρώδους νατρίου (4.2) συντάσσεται καμπύλη αναφοράς στην περιοχή των 0-20-40-60-80-100 μg νιτρώδους νατρίου ανά 100 ml.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρώδες νάτριο υπολογίζεται επί τοις εκατό κατά μάζα, με τη βοήθεια του κατωτέρω τύπου:

$$\% NaNO_2 = \frac{250}{V} \times m_1 \times 10^{-4} \times \frac{100}{m} = \frac{m_1}{V \times m \times 4}$$

όπου:

m = η μάζα, σε g, του δείγματος που υποβλήθηκε σε ανάλυση (6.1).

m_1 = η περιεκτικότητα σε νιτρώδες νάτριο, σε μg, που βρέθηκε σύμφωνα με τις υποδείξεις της περιγραφής 6.9.

V = ο όρισμός των ml του διηθήματος, που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση (6.5).

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*)

Για περιεκτικότητα σε νιτρικό νάτριο 0,2 %, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών, που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,005 % σε απόλυτη τιμή

ΧΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

*Η μέθοδος περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό της ελεύθερης φορμαλδεΐδης. *Σεφρμάζεται σε όλα τα καλλυντικά και περιλαμβάνει τρία μέρη:

1.1. *Ανίχνευση

1.2. Χρωματομετρικός προσδιορισμός με άκετυλακετόνη

*Η μέθοδος αυτή δεν εφαρμόζεται όταν η φορμαλδεΐδη είναι χημικά ενωμένη ή πολυμερισμένη, όπως στην περίπτωση των προϊόντων που απελευθερώνουν φορμαλδεΐδη.

*Αν το αποτέλεσμα υπερβαίνει την ανώτατη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στο τελικό προϊόν, τότε χρησιμοποιείται η ακόλουθη μέθοδος.

1.3. Προσδιορισμός με όξινο θειώδες

*Ο προσδιορισμός αυτός δεν λαμβάνει υπόψη τη χημικά ενωμένη ή πολυμερισμένη φορμαλδεΐδη.

Εν κούτος προσδιορίζεται σε ορισμένες χαλαρές ενώσεις (π.χ. εξαμεθυλενοετραμίνη) Επιπλέον, παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος, η μέτρηση της αλκαλικότητας είναι δύσκολη.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

*Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ελεύθερη φορμαλδεΐδη που προσδιορίζεται με την παρούσα μέθοδο, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

3.1. Μέρος I - Ανίχνευση

Η φορμαλδεΐδη, σε περιβάλλον θειικού οξέος, παρέχει ροζ ή μωβ χρωματισμό, παρουσία του αντιδραστήριου Schiff.

3.2. Μέρος II - Προσδιορισμός με άκετυλακετόνη

*Η φορμαλδεΐδη αντιδρά με την άκετυλακετόνη, παρουσία οξικού άμμιονίου προς σχηματισμό της 3-5 άκετυλο-1-4-διυδροξυφιδίνης. *Η τελευταία αυτή εκχυλίζεται με 1-βουτανόλη. *Η οπτική πυκνότητα του εκχυλίσματος μετράται στα 410 nm.

3.3. Μέρος III - Προσδιορισμός με όξινο θειώδες

*Η φορμαλδεΐδη αντιδρά με το θειώδες, σε όξινο περιβάλλον σε 0 °C, προς σχηματισμό ένωσης πικροκίτρου. *Τα πλάσματα πικροκίτρου τιτλοδοτούνται με υδροξείδιο του νατρίου. *Τα ανάμεικτα πλάσματα πικροκίτρου τη βάση για τον υπολογισμό της ποσότητας της φορμαλδεΐδης. *Αυτός ο υπολογισμός, χωρίς θειώδες, επιτρέπει τη μέτρηση της αλκαλικότητας του μίγματος.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

*Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Πυκνό οξικό οξύ

4.2. *Ανδρο οξικό άμμιονιο

4.3. 1-βουτανόλη

4.4. Θειικό οξύ περίπου 2N

(*) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725.

- 4.5. Διάλυμα θειώδους νατρίου 0,1 M πρόσφατα παρασκευασμένο
- 4.6. Αντιδραστήριο Schiff
Μέσα σε ποτήρι ζυγίζονται 100 mg φουξίνη.
Διαλύονται σε 75 ml νερού σε 80 °C
Από ψυχθόν, προστίθενται 2,5 g ενύδρου (7 H₂O) θειώδους νατρίου και 1,5 ml πυκνού υδροχλωρικού όξινος ($d_{4}^{20} \geq 1,19$).
Συμπληρώνεται ο όγκος στα 100 ml (διατηρείται επί 2 εβδομάδες).
- 4.7. Αντιδραστήριο άκετυλακετόνης
Σε δοκιμαστική φιάλη των 1 000 ml διαλύονται:
150 g δίκου αμμωνίου
2 ml άκετυλακετόνης, πρόσφατα όποιασδήποτε υπό μειωμένη πίεση, και που δεν παρουσιάζει καμία άπορρόφηση στα 410 nm
3 ml πυκνού όξινου όξινος (4.1). Συμπληρώνεται ο όγκος στα 1 000 ml με νερό (pH του διαλύματος περίπου 6,4). Το αντιδραστήριο αυτό πρέπει να έχει παρασκευαστεί πρόσφατα.
- 4.8. Τίτλοδοτημένο διάλυμα θεικού όξινος 0,1 N
- 4.9. Τίτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N
- 4.10. Τίτλοδοτημένο διάλυμα ιωδίου 0,1 N
- 4.11. Τίτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N
- 4.12. Πρότυπο φορμαλδεΐδης: μητρικό διάλυμα
Σε δοκιμαστική φιάλη των 1 000 ml, εισάγονται 5 g φορμαλδεΐδης 37 έως 40 % και συμπληρώνεται ο όγκος στα 1 000 ml.
Τίτλοδοτηση του μητρικού διαλύματος: Λαμβάνονται 10,00 ml προστίθενται 25,00 ml τίτλοδοτημένου διαλύματος ιωδίου 0,1 N και 10 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 1N. Αφήνεται σε ηρεμία 5 min
Οξινίζεται σε 11 ml HCl 1N και υπολογίζεται το κλειστόν κόκκινο με τίτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N παρουσία αμυλόκαλλας ως δείκτη 1ml καταναλούμενου διαλύματος ιωδίου 0,1 N, αντιστοιχεί σε 1,5 mg φορμαλδεΐδης.
- 4.13. Πρότυπο φορμαλδεΐδης: άραιωμένο διάλυμα
Παρασκευάζοντας διαδοχικά μία διάλυση 1/20 και μία διάλυση 1/100 του μητρικού διαλύματος σε άπονομένο νερό.
1 ml αυτού του διαλύματος περιέχει περίπου 1 mg φορμαλδεΐδης. Υπολογίζεται η ακριβής περιεκτικότητα.
- 4.14. Διάλυμα θυμοφθοαλίνης
0,1 g ανά 100 ml αιθανόλης 50 % (v/v)
- 4.15. Αντιδραστήριο 4.7, χωρίς άκετυλακετόνη
5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
- 5.1. Συνθήκες εξοπλισμός εργαστηρίου
- 5.2. Ήλιος «διαχωριστικός φάσεων» REF. WHATMAN 1 PS (ή ισοδύναμος)
- 5.3. Φυγόκεντρος
- 5.4. Φασματοφωτόμετρο
- 5.5. Κυψελίδες γυάλινου οπτικής διαδρομής 1 cm
- 5.6. Ποτενσιόμετρο
- 5.7. Ήλεκτροδός βάσης/κυλινδρικός (αυτιστάται ή χρησιμοποίηση ειδικών ηλεκτροδίων χαμηλής θερμοκρασίας).
6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 6.1. Ανίχνευση
- 6.1.1. Σε ποτήρι των 10 ml εισάγονται περίπου 2 g δείγματος
- 6.1.2. Προστίθενται 2 σταγόνες H₂SO₄ 2 N (4.4) και 2 ml αντιδραστήριου Schiff (4.6) (Τό αντιδραστήριο αυτό πρέπει να είναι άπολυτα άχρωμο τη στιγμή της χρησιμοποίησής του). Αναδεύεται και αφήνεται σε έκαρη επί 5 min
- 6.1.3. "Αν σε διάστημα 5 min παρατηρηθεί χρωματισμός ραί ή μόβ, η ποσότητα της άκαρξουσας φορμαλδεΐδης είναι άνωτέρα από 0,01 %. Τότε πραγματοποιείται προσδιορισμός κατά τό (6.2) και, άν χρειάζεται, κατά τό (6.3)
- 6.2. Χρωματομετρικός προσδιορισμός με άκετυλακετόνη
- 6.2.1. Διάλυμα δείγματος
- 6.2.1.1. Σε δοκιμαστική φιάλη των 100 ml ζυγίζεται, με ακρίβεια 0,001 g δείγματος m που αντιστοιχεί σε κατ' εκτίμηση ποσότητα φορμαλδεΐδης περίπου 150 μg
- 6.2.1.2. Συμπληρώνεται ο όγκος στα 100 ml με νερό, και όναμνύνεται (διάλυμα S)
- 6.2.1.3. Σε κωνική φιάλη των 50 ml προστίθενται:
10,00 ml διαλύματος S (6.2.1.2)
5,00 ml αντιδραστήριου άκετυλακετόνης (4.7)
Άπονομένο νερό γιά νά ληφθεί όγκος 30 ml
- 6.2.2. Διάλυμα άναφορής
Η ενδεχόμενη παρεμβολή χρωματισμού από τα συστατικά του δείγματος απαιτείται με τη χρησιμοποίηση αυτού του διαλύματος άναφορής.
Σε κωνική φιάλη των 50 ml προστίθενται:
10,0 ml διαλύματος S (6.2.1.2)
5,0 ml αντιδραστήριου (4.13)
Άπονομένο νερό γιά νά ληφθεί όγκος 30 ml
- 6.2.3. Λευκός προσδιορισμός
Σε κωνική φιάλη των 50 ml προστίθενται:
5,0 ml αντιδραστήριου άκετυλακετόνης (4.7)
Άπονομένο νερό γιά νά ληφθεί όγκος 30 ml
- 6.2.4. Προσδιορισμός
- 6.2.4.1. Αναδεύονται τά διαλύματα που παρασκευάστηκαν στα 6.2.1.3., 6.2.2. και 6.2.3.
Βυθίζονται σε κωνικές φιάλες σε υδρόλουτρο, σε 60 °C, επί 10 min άκρήςως.
Ψύχονται επί 2 min σε παγόλουτρο.
- 6.2.4.2. Μεταγγίζονται σε διαχωριστική χολή των 50 ml που περιέχει 10,0 ml 1-βουτανόλης (4.3). Εκκλύνεται με 3 έως 5 ml νερό. Αναδεύεται ισχυρά τό μέτρο επί 30 sec άκρήςως. Αφήνεται πρός κατασάλευση.
- 6.2.4.3. Διηθείται με ήμβο «διαχωρισμού φάσεων» (5.2), στις κυψελίδες μετρήσιμης.
Έκείνος μπορεί νά χρησιμοποιηθεί φυγόκεντρήση (5 000 στροφές/min επί 5 min).
- 6.2.4.4. Μετράται η όπτική πυκνότητα A₁ στα 410 nm, του εκχυλίσματος του διαλύματος δείγματος, που έλήφθη στα (6.2.1.3), έναντι του εκχυλίσματος του διαλύματος άναφορής (6.2.2).
- 6.2.4.5. Κατά τόν ίδιο τρόπο μετράται τό εκχύλισμα του λευκού προσδιορισμού που έλήφθη στα 6.2.3 έναντι 1-βουτανόλης (A₂).
Σημείωση
Όλοι οι έν λόγω χειρισμοί πρέπει νά πραγματοποιηθούν σε διάστημα 25 min από τό στιγμή που η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε από υδρόλουτρο σε 60 °C.
- 6.2.5. Καμπύλη άναφορής
- 6.2.5.1. Σε κωνική φιάλη των 50 ml εισάγονται:
5,00 ml άραιωμένου προτύπου διαλύματος (4.13)
5,00 ml αντιδραστήριου άκετυλακετόνης (4.7)
Άπονομένα νερά γιά νά ληφθεί τελικός όγκος 30 ml.
- 6.2.5.2. Η έργασία συνεχίζεται σύμφωνα με τό ύποδεικνύμενο στο (6.2.4.5) και μετράται η όπτική πυκνότητα έναντι 1-βουτανόλης (4.3).
- 6.2.5.3. Έπαναλαμβάνεται η διαδικασία με 10, 15, 20, 25 ml άραιωμένου προτύπου διαλύματος (4.13).
- 6.2.5.4. Γιά νά ληφθεί η τιμή του σημείου 0 (που άντιστοιχεί στα χρωματιστά των αντιδραστηρίων) ακολουθείται η διαδικασία του (6.2.4.5).
- 6.2.5.5. Καταστρώνεται η καμπύλη άναφορής, αφού άφαιρεθεί η τιμή του σημείου 0 από κάθε μία από τις όπτικές πυκνότητες που έλήφθησαν στα (6.2.5.2) και (6.2.5.3)
Ο νόμος του Beer πρέπει νά τηρείται μέχρι 30 mg φορμαλδεΐδης.
- 6.3. Προσδιορισμός με όξινο θειώδες
- 6.3.1. Προετοιμασία του δείγματος
- 6.3.1.1. Γιά τό δοκιμασία:
Σε προετοιμασμένο ποτήρι ζυγίζεται, με άκρίβεια 0,001 g, μάζα του δείγματος (m γραμμάρια), που άντιστοιχεί σε κατ' εκτίμηση ποσότητα φορμαλδεΐδης μεταξύ 3 και 20 mg.
- 6.3.1.2. Γιά τό δοκιμασία άναφορής:
Σε προετοιμασμένο ποτήρι ζυγίζεται, με άκρίβεια 0,001 g άντιστοιχη ποσότητα δείγματος (m' γραμμάρια).
- 6.3.2. Προσδιορισμός
- 6.3.2.1. Σε ποτήρι των 100ml αναμνύνεται 50,00ml 0,1M θειώδους νατρίου (4.5) και 10,00ml 0,1 N θεικού οξ (4.8).
- 6.3.2.2. Βυθίζεται τό ποτήρι σε μέγιστο πάγος και έλάτος γιά νά άχθεί η θερμοκρασία του διαλύματος (6.3.2.1) σε + 2 °C Εισάγεται ποσοτική η μάζα του δείγματος (6.3.1.1).
- 6.3.2.3. Τίτλοδοτείται γρήγορα ποτενσιομετρικά με NaOH 0,1 N (4.9) ός άσχετη άνάδραση και με διατήρηση της θερμοκρασίας μεταξύ + 2 και + 4° C (Η περσική έξουδετερώσεως εύρίσκεται μεταξύ pH 9 και 11). Έστω V₁ ο όγκος NaOH 0,1 N (4.9) που χρησιμοποιήθηκε.
- 6.3.3. Λευκός ποτενσιομετρικός
Τίτλοδοτείται ένα νέο διάλυμα (6.3.2.1) με τόν συνήθη που περιγράφονται στο (6.3.2). Έστω V₂ ο όγκος NaOH 0,1 N (4.9) που χρησιμοποιήθηκε.
- 6.3.4. Δοκιμασία άναφορής
Προσδιορίζεται η όξύτητα ή η άλκαλικότητα του δείγματος με ποτενσιομετρική τίτλοδοτηση με NaOH 0,1 (4.9) ή H₂SO₄ 0,1 N (4.8) στο δείγμα m' (6.3.1.2) Έστω ν' ο όγκος NaOH 0,1 ή H₂SO₄ 0,1 N, που χρησιμοποιήθηκε κατ' ν' μπορεί νά είναι ίσο με 0.
- 6.3.5. Σημείωση: Έχει σημασία νά τηρηθούν έπακρήςως οι συνθήκες έργασίας. Είναι δυνατό νά πραγματοποιηθεί ά προσδιορισμός, παρουσία θυμοφθοαλίνης ως δείκτη (4.14).
7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ
- 7.1. Χρωματομετρικός προσδιορισμός με άκετυλακετόνη
- 7.1.1. Άφαιρείται τό A₂ από τό A₁ και διαβάζεται στην καμπύλη άναφορής (6.2.5.5) η ποσότητα C έκφρασημένη σε mg φορμαλδεΐδης, που περιέχεται στο διάλυμα (6.2.1.3).
- 7.1.2. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε φορμαλδεΐδη (% m/m) υπολογίζεται από τόν τύπο:
- $$\text{φορμαλδεΐδη \%} = \frac{C}{10^3 \times m}$$

7.2. Προαδιορισμός με δέξιο θειώδες

Ο όγκος του NaOH 0,1 N ή του H₂SO₄ 0,1N που χρησιμοποιήθηκε στη δοκιμασία αναφοράς (6.3.4) ανόγεται στη μάζα m, σύμφωνα με τον τύπο:

$$v = \frac{v' \cdot m}{m'}$$

Για αδέξια προϊόντα v = 0.

7.2.1. Περίπτωση δέξιου προϊόντος

$$\% \text{HCHO} = \frac{0,30 (V_2 - V_1 + v)}{m}$$

7.2.2. Περίπτωση αλκαλικού προϊόντος

$$\% \text{HCHO} = \frac{0,30 (V_2 - V_1 - v)}{m}$$

7.3. *Αν υπάρχει απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων των 2 μεθόδων, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη μόνο το χαμηλότερο αποτέλεσμα.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*)

Για περιεκτικότητα σε φορμαλδεΰδη 0,2%, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παράλληλων προσδιορισμών, που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει:

0,005 % για το χρωματιμετρικό προσδιορισμό με ακετυλακετόνη,

0,05% για τον προσδιορισμό με δέξιο θειώδες.

XII. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΕΖΟΡΚΙΝΗΣ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ ΛΟΥΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΠΟΙΗΣΕΩΣ ΤΩΝ ΜΑΛΛΙΩΝ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΛΑΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό της ρεζορκίνης στα υγρά παρασκευάσματα λούσας και περιποίησης της κόμης με άδριο χρωματογραφία.

*Εφαρμόζεται σε συγκεντρώσεις 0,1 έως 2,0 % της μάζας του προϊόντος.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ρεζορκίνη, σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Η ρεζορκίνη και το 3,5 διυδροξυτολινόλιο, που χρησιμοποιείται σαν εσωτερικό πρότυπο, διαχωρίζονται από το δείγμα, με χρωματογραφία λεπτής ομοβάδας. Οι δύο ενώσεις απομονώνονται με παραλαβή του υποστρώματος και εκχύλιση με μεθανόλη. Τα υπόλειμμα, στη συνέχεια, ξηραίνονται, ούλλιοποιούνται και προσδιορίζονται με άδριο χρωματογραφία.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

*Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. *Υδροχλωρικό οξύ 25 % (m/m)

4.2. Μεθανόλη

4.3. Αιθανόλη 96 % (v/v)

4.4. Πλάκες από διοξειδίο πυριτίου επάνω σε όποιο στρώμα πλαστικό ή από άργιλο με φθορίζοντα δείκτη, έτοιμες για χρησιμοποίηση και απενεργοποιημένες.

*Η ετοιμασία είναι η εξής: οι πλάκες από διοξειδίο πυριτίου ψεκάζονται με νερό, μέχρις ότου καταστούν ατυπνές, και στη συνέχεια ξηραίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 1 έως 3 ώρες.

Σημείωση: Αν οι πλάκες δεν έχουν απενεργοποιηθεί μπορεί να επέλθουν απόλειες ρεζορκίνης, από μη ανασιρόνιμη εισρόφηση από διαξείδια του πυριτίου.

4.5. Διαλύτης άναπτύξεως: άκετόνη- χλωροφόρμιο-άξικό οξύ (20-75-5 v).

4.6. Πρότυπο διάλυμα ρεζορκίνης: διαλύονται 400 mg ρεζορκίνης σε 100 ml αιθανόλης (4.3) 96% (1 ml αντιστοιχεί σε 4000 mg ρεζορκίνης).

4.7. Διάλυμο εσωτερικού προτύπου: διαλύονται 400 mg 3,5-διυδροξυτολινολίου (DIT) σε 100 ml αιθανόλης 96% (1 ml αντιστοιχεί σε 4000 mg DHT).

4.8. Πρότυπο μίγμα: αναμιγνύονται 10 ml διαλύματος (4.6) και 10 ml διαλύματος (4.7) σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml, συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι της χαραγής, με αιθανόλη 96 %, και άκαλουθεί άνάμειξη (1 ml αντιστοιχεί σε 400 mg ρεζορκίνης και 400 mg DHT).

4.9. *Αντιδραστήρια σιλλυλωσης

4.9.1. N,ο-δις-(τριμεθυλοσιλλυλο)τριφθοροακεταμίδιο (BSTFA)

4.9.2. *Εξαμεθυλοδισιλλεάνιο (HMDS)

4.9.3. Τριμεθυλοχλωροσιλλάνιο (TMCS)

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός χρωματογραφίας λεπτής ομοβάδας και άδριας φάσεως

5.2. *Υάλινο σκεύη έργαστηρίου

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Προετοιμασία του δείγματος

6.1.1. Σε πατήρι των 150 ml, ζυγίζεται με άκρίβεια δοκίμιο του προϊόντος (m γραμμάρια), που περιέχει περίπου 20 έως 50 mg ρεζορκίνης.

6.1.2. *Ακολουθεί δέξινση με υδροχλωρικό άξο (4.1) (περίπου 2 έως 4 ml). Προστίθενται 10 ml (40 mg DHT) εσωτερικού διαλύματος (4.7) και τό όλο άναμιγνύεται.

Γίνεται μετάγγηση σε όγκομετρική φιάλη των 100 ml με τη βοήθεια αιθανόλης. Συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι της χαραγής, με αιθανόλη (4.3) και άκαλουθεί άνάμειξη.

6.1.3. *Ακοτιθένται 250 ml του διαλύματος (6.1.2) σε άπενεργοποιημένη πλάκα διοξειδίου του πυριτίου (4.4) σε συνεχή γραμμή, μήκους περίπου 8 cm. *Απαιτείται προσοχή ώστε να ληφθεί μία ταινία άσο τό άνατόν λεπτότερη.

6.1.4. Κατά τόν ίδια τρόπο (6.1.3) άκατιθένται στην ίδια πλάκα 250 ml άπό τό πρότυπο μίγμα (4.8).

6.1.5. Στη γραμμή έκκινήσεως (6.1.3) και (6.1.4) άπατιθένται 2 κηλίδες τών 5 ml άπό κάθε διάλυμα (4.6) και (4.7), γνά να άεωκολυνθεί ή έντόκιση έπειτα άπό τήν άνάπτυξη της πλάκας.

6.1.6. Σε θάλομα μή καρεαμένο, άναπτύσσεται ή πλάκα με τό άαλύτη άναπτύξεως (4.5), μέχρις ότου ά διαλύτης διανύσει 12 cm άπό τη γραμμή έκκινήσεως (45 min). *Η πλάκα ξηραίνεται στον άέρα και έντοκίζεται ή ζώνη ρεζορκίνης DHT στο υπερώδες φως στα 254 nm. Τα δύο προϊόντα έχουν περίπου τήν ίδια τιμή Rf. Παραλαμβάνονται οι ζώνες, παύ έχουν έκισομανθεί με τόν τρόπο αυτό και συγκεντρώνεται τό προάρόφημα κάθε μίδς σε φιάλη τών 10 ml.

6.1.7. Τό προάρόφημα πού περιέχει τό άέγμα και έκείνο πού περιέχει τό πρότυπο μίγμα εκχυλίζονται κατά τόν άκόλουθα τρόπο:

Προστίθενται 2 ml μεθανόλης (4.2) και άκαλουθεί εκχύλιση επί 1 ώρα υπό συνεχή άνάδευση. Διηθείται τό μίγμα και άεαναλαμβάνεται ή εκχύλιση επί 15 min με 2 ml μεθανόλης (4.2).

6.1.8. *Εξάμειζεται ά διαλύτης, άπό τό ούνολο τών εκχυλισμάτων με ταποθέτηση τους, επί μίο νύκτα, σε ξηραντήρα κενού στον όπαο ύπάρχει κοτάλληλο ξηραντικό. *Η εξάτμιση άέν πρέπει να πραγματοποιηθεί έν θερμό.

6.1.9. Σιλλυλώνονται τα υπόλειμμα (6.1.8), όπως υπόδεικνύεται είτε στο (6.1.9.1) είτε στο (6.1.9.2).

6.1.9.1. Προστίθενται 200 ml BSTFA (4.9.1) και άφήνεται τό μίγμα επί 12 ώρες σε κλειόμενα δοχεία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6.1.9.2. Προστίθενται άιαδοχικά 200 ml HMDS (4.9.2) και 10 ml TMCS (4.9.3) και θερμαίνονται τό μίγμα επί 30 min στους 60 °C σε κλειόμενα δοχεία. *Ακαλουθεί ψύξη.

6.2. *Άδρια χρωματογραφία

6.2.1. Συνθήκες έργασίας

*Η στάσιμη φάση πρέπει να δίνει βαθμό διαχωρισμού ίσο ή άνώτερο τού 1,5

$$R = 2 \frac{d'R_2 - d'W_2}{W_1 + W_2}$$

όπου:

R₁ και R₂ = χρόνοι κατακρατήσεως σε min για τίς 2 καρφές.

W₁ και W₂ = έόρος τών ίδων κορυφών στο μέσα τού θυσους.

d' = ταχύτητα έκτυλίζσεως τού χάρτου σε mm/min.

Τό άποτέλεσμα αυτό λημβάνεται από τίς άκόλουθες συνθήκες:

στήλη: άνοξείδωτος χάλυβας

μήκος: 200 cm

διάμετρος: ~ 3 mm (1/8")

Πλήρωση: 10 % OV 17 επί chromatorb WAW 100-120 mesh

*Ανεχυντής ίονισμού φλόγας:

Θερμοκρασίες:

στήλη: 185 °C ισόθερμη

διάταξη είσαγωγής: 250 °C

άνεχυντής: 250 °C

*Άέριο μεταφοράς: άζωτα

παροχή: 45 ml/min.

Γιά τη ρύθμιση της παροχής τού υδρογόνου και τού άέρα, άκαλουθούνται οι άδηγίες τού κατασκευαστή.

6.2.2. *Έγγύονται 1 έως 3 ml τών διαλυμάτων πού έλήφθησαν από (6.1.9). Γίνονται 5 έγχυσεις γνά κάθε διάλυμα. Μετράται ή έκπίετεια τών κορυφών με άκρίβεια και ύπαλογίζεται ή σχέση τών κορυφών:

$$\frac{\text{επιφάνεια κορυφής ρεζορκίνης}}{\text{επιφάνεια κορυφής DHT}}$$

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα σε ρεζορκίνη του δείγματος εκφράζόμενη επί τοις εκατό κατά μάζα (%m/m), δίνεται από τον τύπο:

$$\% \text{ρεζορκίνη} = \frac{4}{M} \times \frac{S \text{ δείγματος}}{S \text{ προτύπου δείγματος}}$$

όπου:

M = δοκίμιο σε γραμμάρια (6.1.1).

S δείγματος = μέση σχέση, πού έλήφθη γνά τίς καρφές τού διαλύματος τού δείγματος (6.2.2).

S προτύπου μίγματος = μέση σχέση πού έλήφθη γνά τίς κορυφές τού προτύπου μίγματος, κατά τό (6.2.2).

VI. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΙΘΑΝΟΛΗ *Η ΤΗΝ 2-ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΛΑΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

*Η μέθοδος αυτή περιγράφει τόν προσδιορισμό της μεθανόλης με άδρια χρωματογραφία, σε

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*)

Για περιεκτικότητα σε ρεζορκίνη 0,5% η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παράλληλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα, δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,025%.

(*) Σύμφωνα με τό πρότυπα ISO 5725.

(*) Σύμφωνα με τό πρότυπα ISO 5725.

άλους τούς τύπους των καλλυντικών (περιλαμβανομένων και των αεροζόλ). Εφαρμόζεται σε σχετικές συγκεντρώσεις από 0 έως 10 %.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη που προσδιορίζεται σε σχέση με την αιθανόλη ή 2-προπανόλη με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τους εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται με άερια χρωματογραφία.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Μεθανόλη

4.2. Ακόλυτη αιθανόλη

4.3. 2-προπανόλη

4.4. Χλωροφόρμιο, εκπλυμένο με νερό για την απομάκρυνση των αλκοολών

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Χρωματογράφος αέριος φάσεως με άνηχυντή θερμικής άγωγιμότητας (για το δείγμα στα προϊόντων με αεροζόλ).

Χρωματογράφος αέριος φάσεως με άνηχυντή ιονισμού φλόγας (για τα δείγματα λοιπών προϊόντων).

5.2. Όγκομετρικές φιάλες των 100 ml

5.3. Βαθμολογημένα σιφώνια των 1, 2, 20 ml

5.4. Μικροσύριγγες των 0 έως 100 μl και 0 έως 5 μl

Για τα δείγματα σε αεροζόλ μόνο, ειδική σύριγγα αερίου χρωματογραφίας με καλινδρομική βαλβίδα (βλέπε σχήμα 5 της μεθόδου δειγματοληψίας (1)).

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Έτοιμασία των δειγμάτων

6.1.1. Τα προϊόντα σε αεροζόλ επεξεργάζονται, όπως υποδεικνύεται στο κεφάλαιο II της οδηγίας 80/1335/ΕΟΚ της Έγκρισής της 22ας Δεκεμβρίου 1980 (1), και αναλύονται με άερια χρωματογραφία, υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο (6.2.1). Υπολογίζεται η σχέση των έμφαντων των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη). Χρησιμοποιείται καμπύλη άναφορας για τον προσδιορισμό του εκατοστιαίου ποσοστού της μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη.

6.1.2. Τα άλλα προϊόντα που έχουν επεξεργαστεί όπως αναφέρεται στο ανωτέρω αναφερθέν κεφάλαιο II, διαλύονται στο νερό μέχρι συγκεντρώσεως 1 έως 2 % αιθανόλης ή 2-προπανόλης, και έπειτα αναλύονται με άερια χρωματογραφία υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο (6.2.2). Εισάγεται κατάλληλη ποσότητα (2 έως 3 μl).

Υπολογίζεται η σχέση των έμφαντων των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη). Χρησιμοποιείται καμπύλη άναφορας για τον προσδιορισμό του εκατοστιαίου ποσοστού μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη.

6.2. Συνθήκες άεριας χρωματογραφίας

6.2.1. Για τα δείγματα προϊόντων σε αεροζόλ

6.2.1.1. Χρησιμοποιείται στήλη με 10 % Halcomid M 18 επί chromosorb WAW 100-120 mesh και άνηχυντής θερμικής άγωγιμότητας

6.2.1.2. Η στάσιμη φάση πρέπει να δίνει βαθμό διαχωρισμού ίσο ή ανώτερο του 1,5

$$R = 2 \frac{d' R_2 - d' R_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

R_1 και R_2 = χρόνος κατακρατήσεως έκφρασμένος σε min για τις δύο κορυφές.

W_1 και W_2 = εύρος των ίδιων κορυφών στο μέσο του θύσου.

d' = ταχύτητα έκτυλιξης χάρτη σε mm/min.

6.2.1.3. Τα αποτελέσματα αυτά λαμβάνονται υπό τις ακόλουθες συνθήκες:

στήλη: άνοξειδωτος χάλυβας

μήκος: 3,5 m

διάμετρος: 3 mm

Ρεύμα του άνηχυντή θερμικής άγωγιμότητας: 150 mA

Άεριο μεταφοράς: Ήλιο

πίεση: 2,5 bars
παροχή: 45 ml/min

Θερμοκρασίες:

Διατάξη έγχυσης: 150° C

άνηχυντής: 150° C

στήλη: 85° C

6.2.2. Για τα δείγματα άλλων προϊόντων.

6.2.2.1. Χρησιμοποιείται στήλη με chromosorb 105 ή με porapak Q5 και άνηχυντής ιονισμού φλόγας.

6.2.2.2. Η στάσιμη φάση πρέπει να δίνει βαθμό διαχωρισμού ίσο ή ανώτερο του 1,5

$$R = \frac{d' R_2 - d' R_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

R_1 και R_2 = χρόνος κατακρατήσεως σε min για τις δύο κορυφές.

W_1 και W_2 = εύρος των ίδιων κορυφών στο μέσο του θύσου.

d' = ταχύτητα έκτυλιξης χάρτη σε mm/min.

6.2.2.3. Τα αποτελέσματα αυτά λαμβάνονται υπό τις ακόλουθες συνθήκες:

στήλη: άνοξειδωτος χάλυβας

μήκος: 2 m

διάμετρος: 3 mm

Ήλεκτρομετρο: Εύαισθησία 8 · 10⁻¹⁰ A

Άεριο μεταφοράς: άζοτο

πίεση: 2,1 bars

παροχή: 40 ml/min

Βηθητικό άεριο: υδρογόνο

πίεση: 1,5 bars

παροχή: 20 ml/min

Θερμοκρασίες:

Διατάξη έγχυσης: 150° C

άνηχυντής: 230° C

στήλη: 120° C—130° C

7. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο (6.2.1) (στήλη Halcomid M 18), χρησιμοποιούνται τα πρότυκα μίγματα που καθορίζονται κατωτέρω. Τα μίγματα αυτά έτοιμάζονται με όγκομετρική μέτρηση, άλλο προσδιορίζεται η ακριβής ποσότητα που αποδόθηκε, ζυγίζοντας άμεσως μετά από κάθε προσθήκη.

| Σχετική συγκεντρώση % m/m | Μεθανόλη ml | Αιθανόλη ml (ή 2-προπανόλη) | Χλωροφόρμιο μέχρις όγκου |
|---------------------------|-------------|-----------------------------|--------------------------|
| 2,5 % περίπου | 0,5 | 20 | 100 ml |
| 5,0 % περίπου | 1,0 | 20 | 100 ml |
| 7,5 % περίπου | 1,5 | 20 | 100 ml |
| 10,0 % περίπου | 2,0 | 20 | 100 ml |

Εγχύνονται στο χρωματογράφο 2 έως 3 μl σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στο (6.2.1).

Υπολογίζεται η σχέση των έμφαντων των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη) κάθε μίγματος. Χωράσσεται η καμπύλη άναφορας χρησιμοποιώντας:

ως άξονα των X: το εκατοστιαίο ποσοστό της μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη

ως άξονα των Y: τη σχέση των έμφαντων των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη).

7.2. Τα πρότυκα μίγματα που καθορίζονται κατωτέρω χρησιμοποιούνται υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο (6.2.2) (Porapak Q5 ή Chromosorb 105). Τα μίγματα αυτά έτοιμάζονται με όγκομετρική μέτρηση, άλλο προσδιορίζεται η ακριβής ποσότητα που αποδόθηκε, ζυγίζοντας άμεσως μετά από κάθε προσθήκη.

| Σχετική συγκεντρώση % m/m | Μεθανόλη ml | Αιθανόλη (ή 2-προπανόλη) ml | Νερό μέχρις όγκου |
|---------------------------|-------------|-----------------------------|-------------------|
| 2,5 % περίπου | 50 | 2 | 100 ml |
| 5,0 % περίπου | 100 | 2 | 100 ml |
| 7,5 % περίπου | 150 | 2 | 100 ml |
| 10,0 % περίπου | 200 | 2 | 100 ml |

Εισάγονται στον χρωματογράφο 2 έως 3 μl σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στο 6.2.2.

Υπολογίζεται η σχέση των έμφαντων των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη) κάθε μίγματος. Χωράσσεται η καμπύλη άναφορας χρησιμοποιώντας:

ως άξονα των X: το εκατοστιαίο ποσοστό της μεθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη

ως άξονα των Y: τη σχέση των έμφαντων των κορυφών (μεθανόλη/αιθανόλη) ή (μεθανόλη/2-προπανόλη).

7.3. Καί στις δύο περιπτώσεις η καμπύλη άναφορας πρέπει να είναι εύθεια.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε μεθανόλη 5% σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2-προπανόλη του δείγματος, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών, που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,2%.

XIII ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ 1,1,1-ΤΡΙΧΛΩΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό του:

— διχλωρομεθανίου (μεθυλοχλωρίδιο)

— 1,1,1-τριχλωροαιθανίου (μεθυλοχλωροφόρμιο)

και εφαρμόζεται στο σύνολο των καλλυντικών που ενδέχεται να περιέχουν αυτές τις ενώσεις.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε διχλωρομεθάνιο και σε 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο, προσδιορίζονται κατά την παρούσα μέθοδο, εκφράζεται επί τους εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Ο προσδιορισμός γίνεται με αεριοχρωματογραφία και χρησιμοποίηση του τριχλωρομεθανίου (χλωροφόρμιο) ως εσωτερικού πρότυπου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

(1) ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.

- 4.1. Τριχλωρομεθάνιο (CHCl₃).
- 4.2. Τετραχλωράνθρακας (CCl₄).
- 4.3. Διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂).
- 4.4. 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο (CH₃CCl₃).
- 4.5. Ακετόνη.
- 4.6. Άζωτο.
5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
- 5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου και χρωματογραφίας αέριας φάσης.
- 5.2. Χρωματογράφος εφοδιασμένος με ανιχνευτή αγωγιμότητας.
- 5.3. Φιάλη μεταφοράς των 50-100 ml (έλεπε δειγματοληψίας 5.3) (1).
- 5.4. Σύριγγα αερίου υπό πίεση (έλεπε μέθοδο δειγματοληψίας 5.4.4.2) (1).
6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 6.1. **Δείγμα συσκευασμένο υπό κανονικές συνθήκες πίεσης**
 Ζυγίζεται επακριβώς το δείγμα σε καμπαζιζόμενη κωνική φιάλη. Εισάγεται επακριβώς ζυγισθείσα ποσότητα CHCl₃ (4.1) ισοδύναμη προς την εκτιμώμενη ποσότητα των περιεχομένων εντός του δείγματος CH₂Cl₂ και CH₃CCl₃. Ομογενοποιούνται.
- 6.2. **Δείγμα συσκευασμένο υπό εξισορροπούμενες συνθήκες πίεσης**
 Χρησιμοποιείται η μέθοδος λήψευς που περιγράφεται στο κεφάλαιο «Δειγματοληψία». Τηρούνται οι παρακάτω λεπτομέρειες:
- 6.2.1. Στη φιάλη μεταφοράς εισάγεται ποσότητα εσωτερικού προτύπου (4.1) ισοδύναμη με την κατ' εκτίμηση ποσότητα των περιεχομένων στο δείγμα CH₂Cl₂ ή/και CH₃CCl₃. Ομοιογενοποιούνται. Εκκλίνεται ο νεκρός όγκος της δικλείδας της φιάλης μεταφοράς με 0,5 ml CCl₄ (4.2) που αφήνονται να εξημερωθούν. Προσδιορίζεται η μάζα του εσωτερικού προτύπου ως διαφορά των ζυγίσεων της φιάλης μεταφοράς.
- 6.2.2. Στο από τελιοθ δόγμα της σύριγγας, έπειτα από την πλήρωση με το δείγμα, πρέπει να διασχετεύεται άζωτο (4.6), έτσι ώστε πριν την εισαγωγή στο χρωματογράφο, να μην παραμένει σε αυτό κανένα υπόλειμμα δείγματος.
- 6.2.3. Έπειτα από κάθε λήψη, το δόγμα της δικλείδας ή η διάταξη μεταφοράς που ενδεχόμενα χρησιμοποιήθηκε, πρέπει να εκπλύνονται πολλές φορές με ακετόνη (4.5) (με υποδόρεια σύριγγα) και κατόπιν να ξηραίνονται καλά με άζωτο (4.6).
- 6.2.4. Για κάθε ανάλυση οι μετρήσεις πραγματοποιούνται από δύο διαφορετικές φιάλες μεταφοράς με κέννη μετρήσεις ανά φιάλη.
7. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ
- 7.1. **Προστίλη**
 Υλικό: σάλινας ανοξείδωτος.
 Μήκος: 30 cm.
 Εξωτερική διάμετρος: 3 mm ή 6 mm.
 Πλήρωση: chromatogorb χαρακτηριστικών ίδιων με εκείνα της στήλης.
- 7.2. **Στήλη**
 Η στάσιμη φάση συνίσταται από halcomid M 18 επί chromatogorb. Πρέπει να δίνει βαθμό διαχωρισμού (R) ίσο τουλάχιστον με 1,5:
- $$R = 2 \frac{d'r_2 - d'r_1}{W_1 + W_2}$$
- όπου:
 r₁ και r₂: χρόνοι κατακράτησης σε min.
 W₁ και W₂: εύρος των κορυφών στο μέσο του ύψους.
 d': ταχύτητα εκτόλιξης του χάρτου σε mm/min.
- 7.3. Σαν παράδειγμα, οι ακόλουθες συνθήκες εργασίας δίδουν τα επιζητούμενα αποτελέσματα:
- | Στήλη: | I | II |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| Υλικό: | ανοξείδωτος σάλινας | ανοξείδωτος σάλινας |
| Μήκος: | 350 cm | 400 cm |
| Εξωτερική διάμετρος: | 3 mm | 6 mm |
| Πλήρωση: | WAW | WAW-DMCS-HP |
| chromatogorb: | 100-120 mesh | 60-80 mesh |
| μέγεθος κόκκων: | halcomid M 18 | halcomid M 18 |
| Στάσιμη φάση: | 10 % | 20 % |
| Θερμοκρασίες: | | |
| στήλη: | 65 °C | 75 °C |
| διάταξη εισόδου: | 150 °C | 125 °C |
| ανιχνευτής: | 150 °C | 200 °C |
| Φέρον αέριο: Ήλιο | | |
| παροχή: | 45 ml/min | 60 ml/min |
| πίεση εισόδου: | 2,5 bar | 2,0 bar |
| Εισαγόμενη ποσότητα | 15 μl | 15 μl |
8. ΜΕΙΓΜΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΤΡΩΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΕΥΓΚΡΙΣΗΣ
- Παρασκευάζεται εντός κωνικής φιάλης το ακόλουθο μείγμα με επακριβή ζύγιση:
- CH₂Cl₂ (4.3): 30 % m/m διχλωρομεθάνιου
 CH₃CCl₃ (4.4): 35 % m/m τριχλωροαιθάνιου
 CHCl₃ (4.1): 35 % m/m τριχλωρομεθάνιου

9. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ
- 9.1. **Υπολογισμός ενός συντελεστή ποσοτικής σύγκρισης μιας ουσίας p σε σχέση με μια ουσία a επιλεγμένη ως εσωτερικό πρότυπο**
 Έστω η ουσία p:
 k_p: ο συντελεστής της σύγκρισης,
 m_p: η μάζα της στο μείγμα,
 A_p: η επιφάνεια της κορυφής της.
 Έστω η ουσία a:
 k_a: ο συντελεστής της σύγκρισης επιλεγμένος, ίσος με 1,
 m_a: η μάζα της στο μείγμα,
 A_a: η επιφάνεια της κορυφής της:"
- $$k_p = \frac{m_p \cdot A_a}{m_a \cdot A_p}$$
- Σαν παράδειγμα έχουν ληφθεί οι ακόλουθοι συντελεστές σύγκρισης (για CHCl₃: k = 1):
 CH₂Cl₂: k₁ = 0,78 ± 0,03
 CH₃CCl₃: k₂ = 1,00 ± 0,03
- 9.2. **Υπολογισμός των επί των εκατό CH₂Cl₂ και CH₃CCl₃ στο προς ανάλυση δείγμα**
 Έστω:
 k₁: ο συντελεστής σύγκρισης του CH₂Cl₂,
 k₂: ο συντελεστής σύγκρισης του CH₃CCl₃,
 m_a: η μάζα του CHCl₃,
 m_c: η μάζα του προς ανάλυση δείγματος,
 A_a: η επιφάνεια κορυφής του CHCl₃,
 A₁: η επιφάνεια κορυφής του CH₂Cl₂,
 A₂: η επιφάνεια κορυφής του CH₃CCl₃.
 Θα έχουμε:
- $$\% (m/m) CH_2Cl_2 = \frac{m_a \cdot A_1 \cdot k_1 \cdot 100}{A_a \cdot m_c}$$
- $$\% (m/m) CH_3CCl_3 = \frac{m_a \cdot A_2 \cdot k_2 \cdot 100}{A_a \cdot m_c}$$
10. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)
 Για περιεκτικότητα σε χλωροπαράγωγα 25 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιούμενων επί του ιδίου δείγματος δεν πρέπει να υπερβαίνει το 2,5 %.
- XIV ΑΝΔΡΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΥ-8-ΚΙΝΟΛΕΪΝΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΘΕΪΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ
1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
 Η μέθοδος περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό της υδροξυ-8-κινολεΐνης και του θεικού παραγώγου της.
2. ΟΡΙΣΜΟΣ
 Η περιεκτικότητα του δείγματος σε υδροξυ-8-κινολεΐνη και του θεικού αλάτος της προσδιορίζονται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί των εκατό κατά μάζα.
3. ΑΡΧΗ
- 3.1. **Ανίχνευση**
 Πραγματοποιείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.
- 3.2. **Προσδιορισμός**
 Γίνεται με φασματοφωτομετρία στα 410 nm σύμπλοκου χαλκού που λαμβάνεται από αντίδραση με διάλυμα Fe-hling.
4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ
 Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.
- 4.1. Υδροξυ-8-κινολεΐνη.
- 4.2. Βενζόλιο (λόγω της τοξικότητας του προτύπου λαμβάνονται οι κατάλληλες προφυλάξεις).
- 4.3. Χλωροφόρμιο.
- 4.4. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 50 % m/m.
- 4.5. Θειικός χαλκός (CuSO₄·5H₂O).
- 4.6. Διάλυμα τρυγικού άλας καλίου και νατρίου.
- 4.7. Υδροχλωρικό οξύ 1 N.
- 4.8. Θειικό οξύ 1 N.

(1) ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

| | | | |
|----------|--|----------|--|
| 4.9. | Διάλυμα υδροξειδίου του καλίου 1 N. | 6.1.1.2. | Σε δύο άλλα σημεία της γραμμής εκκίνησης αποθέτουμε 10 και 30 μl του προτύπου διαλύματος (4.15.2), κατόπιν ανακινούμε την κλάκα στον ένα από τους δύο διαλύτες (4.17). |
| 4.10. | Αιθανόλη. | 6.1.1.3. | Όταν το μέγεθος του διαλύτη φθάσει τα 15 cm, η πλάκα ξηραίνεται στους 110 °C επί 15 λεπτά. Κάτω από φως UV (366 nm), οι κηλίδες υδροξυ-8-κινολενης χαρακτηρίζονται από έναν κίτρινο φθορισμό. |
| 4.11. | 1-δουτανόλη. | 6.1.1.4. | Η πλάκα ψεκάζεται κατόπιν με ένα υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου 1 % (4.19) και, έπειτα από ξήρανση, με ένα διάλυμα 1 % χλωριμίδιου διχλωροκινόνης (4.18). Η υδροξυ-8-κινολενη εμφανίζεται με μορφή κυανών κηλίδων. |
| 4.12. | Οξεϊκό οξύ glacial. | 6.1.2. | Δείγματα στερεά και κρέμες |
| 4.13. | Υδροχλωρικό οξύ 0,1 N. | 6.1.2.1. | Εναιωρούμε 1 g δείγματος σε 5 ml του ρυθμιζόμενου διαλύματος pH7 (4.22). |
| 4.14. | Celite 545 ή ισοδύναμο. | | Μεταγγίζουμε με 10 ml χλωροφόρμιο σε διαχωριστική χοάνη και ανακινούμε. Αφού συλλέξουμε τη χλωροφορμική στοιβάδα, εκχυλίζουμε δύο φορές ακόμη το υδατικό αιώρημα με 10 ml χλωροφόρμιο (4.3). Συλλέγουμε και διηθούμε τα χλωροφορμικά διαλύματα σε φιάλη με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml (5.1). Συμπληρώνουμε σχεδόν μέχρι ξηρού στον περιστροφικό συμπνευστή. Αναδύουμε το υπόλειμμα σε 2 ml χλωροφόρμιο και αποθέτουμε 10 και 30 μl του διαλύματος που πάρθηκε σε κλάκα gel silice (4.23) ενεργώντας όπως υποδεικνύεται στο 6.1.1.1. |
| 4.15. | Πρότυπα διαλύματα | 6.1.2.2. | Αφού αποθέσουμε 10 και 30 μl του διαλύματος-μάρτυρα (4.15.2), ενεργούμε όπως υποδεικνύεται στα 6.1.1.2, 6.1.1.3 και 6.1.1.4. |
| 4.15.1. | Φέρονται 100 mg υδροξυ-8-κινολενης (4.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και διαλύονται σε μικρή ποσότητα θετικού οξέος 1 N (4.8). Συμπληρώνεται μέχρι της χαραγής με θετικό οξύ 1 N (4.8). | 6.2. | Προσδιορισμός |
| 4.15.2. | Φέρονται 100 mg υδροξυ-8-κινολενης (4.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Διαλύονται σε αιθανόλη (4.10). Συμπληρώνεται μέχρι της χαραγής με τον ίδιο διαλύτη και μείγνυνται. | 6.2.1. | Δείγματα υγρά |
| 4.16. | Διάλυμα Fehling | 6.2.1.1. | Σε εσωματωμένη φιάλη με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml, ζυγίζονται 5 g του δείγματος. Προστίθεται 1 ml θετικού οξέος 1N (4.8) και συμπιέζονται τα μείγματα σχεδόν μέχρι ξηρού υπό μειωμένη πίεση στους 50°C. |
| | Διάλυμα A | 6.2.1.2. | Διαλύουμε αυτό το υπόλειμμα σε 20 ml ζεστού νερού. Μεταφέρουμε σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και ξεπλύνουμε τρεις φορές με 20 ml νερού. Συμπληρώνουμε στα 100 ml με νερό και αναμειγνύουμε. |
| | Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml ζυγίζονται 7 g θετικού χαλκού (4.5). Διαλύονται σε μικρή ποσότητα νερού, συμπληρώνονται μέχρι της χαραγής με νερό και μείγνυνται. | 6.2.1.3. | Μεταφέρουμε με σιφόνι 5 ml από αυτό το διάλυμα σε διαχωριστική χοάνη των 50 ml (5.5). Έπειτα από προσθήκη 10 ml διαλύματος Fehling (4.16) εκχυλίζουμε τα σύμπλοκα χαλκού που σχηματίστηκαν με τρεις φορές από 8 ml χλωροφόρμιο (4.3). |
| | Διάλυμα B | 6.2.1.4. | Συλλέγουμε τις χλωροφορμικές διηθημένες φάσεις σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml (5.2). Συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με χλωροφόρμιο (4.3) και ανακινούμε. Μετράμε την οπτική πυκνότητα του κίτρινου διαλύματος στα 410 nm με χλωροφόρμιο ως τυφλό. |
| | Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, ζυγίζονται 35 g διαλύου φυγικού αλάτος καλίου και νατρίου (4.6) και διαλύονται σε 50 ml νερού. Προστίθενται 20 ml υδροξειδίου του νατρίου 50 % (4.4). Συμπληρώνονται με νερό μέχρι της χαραγής και μείγνυνται. | 6.2.2. | Δείγματα στερεά και κρέμες |
| | Αμέσως πριν τη χρήση, σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml φέρονται με σιφόνι 10 ml διαλύματος A και 10 ml διαλύματος B. Συμπληρώνονται με νερό μέχρι της χαραγής και μείγνυνται. | 6.2.2.1. | Σε φιάλη με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml (5.1), ζυγίζονται 0,500 g δείγματος. Προστίθενται 30 ml δεσζολίου (4.2) και 20 ml υδροχλωρικού οξέος 1 N (4.7). Ξέρονται με ψυκτήρα επί 30 λεπτά υπό ανακίνηση. |
| 4.17. | Διαλύτες ανάπτυξης | 6.2.2.2. | Μεταφέρουμε το περιεχόμενο της φιάλης σε διαχωριστική χοάνη (5.5) των 100 ml και ξεπλύνουμε με 5 ml υδροχλωρικού οξέος 1N (4.7). Μεταφέρουμε την υδατίνη φάση σε φιάλη με σφαιρικό πυθμένα (5.1). Πλύνεται η δεσζολική φάση με 5 ml υδροχλωρικού οξέος 1 N (4.7) και συλλέγονται τα υδάτα έκπλυσης μέσα στη φιάλη. Εξοικονομούμε όπως υποδεικνύεται στο 6.2.2.4. |
| | Διαλύτης I: 1-δουτανόλη/οξεϊκό οξύ/νερό (80:20:20, v/v/v). | 6.2.2.3. | Περικτυσία γαλακτωμάτων που καρεμωδίζουν τη συνέχεια της ανάλυσης |
| | Διαλύτης II: Χλωροφόρμιο/οξεϊκό οξύ (95:5, v/v). | | Αναμειγνύουμε 0,500 g δείγματος με 2 g celite 545 (4.14), έτσι που να ληφθεί μια ρευστή σκόνη. Τοποθετούμε το μείγμα σε μικρές δόσεις μέσα στην υάλινη στήλη χρωματογραφίας (5.12). Έπειτα από κάθε προσθήκη το περιεχόμενο της στήλης συμπιέζεται με ελαφρά χτυπήματα. Όταν το σύνολο του μείγματος δείγμα - celite έχει εισαχθεί μέσα στη στήλη, εκλούουμε με υδροχλωρικό οξύ 0,1 N (4.13) έτσι που να ληφθούν 10 ml εκλούματος σε 10 λεπτά περίπου. Αν χρειάζεται μπορούμε να προβούμε σε αυτή την έκλυση εφαρμόζοντας ελαφρά πίεση με αέριο. Κατά τη διάρκεια της έκλυσης καλό είναι να βεβαιωνόμαστε ότι υπάρχει πάντα υδροχλωρικό οξύ υπεράνω του μείγματος δείγμα - celite. Τα 10 πρώτα ml εκλούματος υφίστανται κατόπιν επεξεργασία, όπως υποδεικνύεται στο 6.2.2.4. |
| 4.18. | Διάλυμα 1 % χλωριμίδιου διχλωροκινόνης σε αιθανόλη (4.10). | 6.2.2.4. | Οι υδατικές φάσεις (6.2.2.2) ή τα εκλούσματα (6.2.2.3) συλλέγονται και συμπιέζονται σχεδόν μέχρι ξηρού υπό μειωμένη πίεση στον περιστροφικό συμπνευστή. |
| 4.19. | Διάλυμα ανθρακικού νατρίου 1 % (m/v). | 6.2.2.5. | Διαλύουμε το υπόλειμμα σε 6 ml του διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 1 N (4.9). Προστίθενται 20 ml υγρού Fehling (4.16) και μεταγγίζουμε σε διαχωριστική χοάνη των 50 ml (5.5). Πλύνεται η φιάλη με 8 ml χλωροφόρμιο (4.3) και μεταγγίζονται μέσα στη διαχωριστική χοάνη. Έπειτα από ανακίνηση, η χλωροφορμική φάση διηθείται και συλλέγεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml (5.2). |
| 4.20. | Διάλυμα 30 % (v/v) αιθανόλης (4.10) σε νερό. | 6.2.2.6. | Η υδατική φάση εκχυλίζεται και πάλι με τρεις φορές από 8 ml χλωροφόρμιο (4.3). Οι χλωροφορμικές φάσεις διηθούνται και συλλέγονται στην ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με χλωροφόρμιο και ανακινούμε. Μετράται η οπτική πυκνότητα του κίτρινου διαλύματος στα 410 nm με χλωροφόρμιο, ως τυφλό. |
| 4.21. | Διάλυμα δινάτριου αλάτος του αιθυλονο-διαμινοντετρα-οξεϊκού οξέος 5 % (m/v). | 7. | ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ |
| 4.22. | Ρυθμιζτικό διάλυμα pH 7 | | Μέσα σε φιάλες με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml (5.1), που περιέχουν καθεμία 3 ml από ένα υδατικό διάλυμα αιθανόλης 30 % (4.20), εισάγονται με σιφόνι 5, 10, 15 και 20 ml από το διάλυμα-μάρτυρα (4.15.1) και ενεργούμε όπως υποδεικνύεται στο 6.2.1. |
| | Ζυγίζονται 27 g KH ₂ PO ₄ και 70 g K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O σε ογκομετρική φιάλη του 1 l. Διαλύονται. Συμπληρώνονται μέχρι της χαραγής και μείγνυνται. | 8. | ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ |
| 4.23. | Πλάκες λεπτές στοιβάδας από silice, έτοιμες για χρήση | 8.1. | Δείγματα υγρά |
| | Πάχους 0,25 mm (Kieselgel 60 Merck ή ισοδύναμες). Πριν τη χρήση, κάθε πλάκα ψεκάζεται με 10 ml αντιδραστήριο 4.21 και ξηραίνεται στους 80 °C. | | Υδροξυ-8-κινολενη % (m/m) = $\frac{a}{m} \times 100$ |
| 5. | ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ | | όπου: |
| 5.1. | Εσωματωμένου λαμού φιάλες με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml. | a: | ο αριθμός των mg υδροξυ-8-κινολενης υπολογισμένων από την καμπύλη αναφοράς (7), |
| 5.2. | Φιάλες ογκομετρικές. | m (mg): | η μάζα του δείγματος (6.2.1.1). |
| 5.3. | Σιφόνια βαθμολογημένα των 10 και 5 ml. | 8.2. | Δείγματα στερεά και κρέμες |
| 5.4. | Σιφόνια ογκομετρικά των 20, 15, 10 και 5 ml. | | Υδροξυ-8-κινολενη % (m/m) = $\frac{2a}{m} \times 100$ |
| 5.5. | Χοάνες διαχωρισμού των 100, 50 και 25 ml. | | όπου: |
| 5.6. | Πτυχωτοί ηθμοί διάμετρου 9 cm. | a: | ο αριθμός των mg υδροξυ-8-κινολενης υπολογισμένων από την καμπύλη αναφοράς (7), |
| 5.7. | Περιστροφικός συμπνευστής. | m (mg): | η μάζα του δείγματος (6.2.2.1). |
| 5.8. | Ψυκτήρας επαναφοράς με μίγνυσμα. | | |
| 5.9. | Φασματοφωτόμετρο. | | |
| 5.10. | Κυψελίδες οπτικής διαδρομής 1 cm. | | |
| 5.11. | Θερμαινόμενος αναθετήρας. | | |
| 5.12. | Στήλη υάλινη για χρωματογραφία, 160 mm ύψους και 8 mm εσωτερικής διαμέτρου, της οποίας το κατώτερο μέρος είναι εφοδιασμένο με μια στένωση γεμισμένη με δύσμα από υδροχλωρικό οξύ και το ανώτερο άκρο είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να υπάρχει δυνατότητα έκλυσης υπό πίεση. | | |
| 6. | ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ | | |
| 6.1. | Ανίχνευση | | |
| 6.1.1. | Υγρά δείγματα | | |
| 6.1.1.1. | Αφού ρυθμίσουμε στο 7,0 το pH ενός μέρους του προς ανάλυση δείγματος αποθέτουμε από αυτό 5 και 10 μl σε καθένα από τα σημεία της γραμμής εκκίνησης μιας κλάκας λεπτής στοιβάδας από gel silice, εκτεθειμένης ποσότητας όπως όπως υποδεικνύεται στο 4.23. | | |

9. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε υδροξυ-8-κινολεινη της τάξης του 0,3 %, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,02 %.

XV ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό της ελεύθερης αμμωνίας στο σύνολο των καλλυντικών.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε αμμωνία προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τους εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Ένα διάλυμα χλωριούχου θαρίου προστίθεται στο καλλυντικό σε περιβάλλον μεθανόλης - νερού. Το ίζημα που ενδεχόμενα σχηματίζεται διηθείται ή φυγοκεντρείται. Με αυτό τον τρόπο ενέργειας αποφεύγεται, κατά τη διάρκεια της απόσταξης με υδρατμό, να συμπαρασυρθούν ορισμένα άλατα αμμωνίου όπως ανθρακικά, όξινα ανθρακικά, άλατα λιπαρών οξέων κλπ., με εξαίρεση το οξείκο αμμώνιο.

Η αμμωνία αποστάζεται με υδρατμών από το διήθημα ή το υπερκείμενο υγρό και προσδιορίζεται με εκανοχημική μέτρηση αλλαγής του χρώματος του δείκτη ή με σιγμομετρική αγωγιμότητα.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Μεθανόλη.

4.2. Διάλυμα χλωριούχου θαρίου με δύο μόρια νερού 25 % (m/v).

4.3. Διάλυμα ορθο-θορικού οξέος 4 % (m/v).

4.4. Τίτλοδοτημένο διάλυμα θειικού οξέος 0,5 N.

4.5. Υγρό αντιαφριστικό.

4.6. Τίτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,5 N.

4.7. Δείκτης: Μείγνυνται 5 ml ενός διαλύματος ερυθρού μεθυλίου, 0,1 % σε αιθανόλη, και 2 ml ενός διαλύματος κυανού του μεθυλίνου, 0,1 % σε νερό.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Φυγόκεντροι με κλειστούς σωλήνες.

5.3. Συσκευή απόσταξης με ατμό.

5.4. Ποτενσιόμετρο

5.5. Ηλεκτρόδιο υάλου και ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Σε σιγμομετρική φιάλη των 100 ml, ζυγίζουμε με ακρίβεια 1 mg μια μάζα δείγματος (m) που αντιστοιχεί το πολύ σε 150 mg NH₃.

6.2. Προστίθενται:

10 ml νερό,

10 ml μεθανόλη (4.1),

10 ml διάλυμα χλωριούχου θαρίου (4.2).

Συμμελάνονται μέχρι τη χαραγή με μεθανόλη (4.1).

6.3. Ομιογενοποιούμε και αφήνουμε μία νύχτα στα ψυγεία (5°C)

6.4. Το διάλυμα ακόμη κρύο διηθείται ή φυγοκεντρείται σε κλειστούς σωλήνες επί 10 λεπτά, έτσι που να ληφθεί ένα διαγής υπερκείμενο υγρό.

6.5. Εισάγονται με σιφόνι 40 ml του διαγούς διαλύματος στη συσκευή απόσταξης (5.3) και κατόπιν, ενδεχόμενα, 0,5 ml αντιαφριστικό (4.5).

6.6. Αποστάζουμε και συλλέγουμε 200 ml απόσταγμα σε κοτήρι των 250 ml που περιέχει 10 ml θειικό οξύ 0,5 N (4.4) και 0,1 ml δείκτη (4.7).

6.7. Εκανοχημειώνεται η περιεκτικότητα του δείκτη με το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου (4.6).

6.8. Σημείωση:

Σε περίπτωση ποτενσιομετρικού προσδιορισμού συλλέγονται 200 ml απόσταγματος σε κοτήρι των 250 ml που περιέχει 25 ml διάλυμα ορθοθορικού οξέος (4.3) και σιγμομετρείται με το θειικό οξύ 0,5 N (4.4).

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

7.1. Προσδιορισμός με εκανοχημική μέτρηση με δείκτη

Έστω:

V₁ (ml): ο όγκος του διαλύματος του υδροξειδίου του νατρίου 0,5 N (4.6) που χρησιμοποιήθηκε,

T₁: ο τίτλος του διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,5 N (4.6),

T₂: ο τίτλος του διαλύματος του θειικού οξέος 0,5 N (4.4),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.1).

$$\text{NH}_3 \% (\text{m/m}) = \frac{(10 T_2 - V_1 T_1) \times 17 \times 100}{0,4 m} = \frac{(10 T_2 - V_1 T_1) \times 4250}{m}$$

7.2. Άμεσος ποτενσιομετρικός προσδιορισμός

Έστω:

V₂ (ml): ο όγκος του διαλύματος του θειικού οξέος 0,5 N (4.4) που χρησιμοποιήθηκε,

T₂: ο τίτλος του διαλύματος του θειικού οξέος 0,5 N (4.4),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.1).

$$\text{NH}_3 \% (\text{m/m}) = \frac{V_2 T_2 \times 17 \times 100}{0,4 m} = \frac{V_2 T_2 \times 4250}{m}$$

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε NH₃ της τάξης του 6%, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,6%.

XVI. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή είναι εφαρμόσιμη για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του νιτρομεθάνιου στα καλλυντικά τα συσκευασμένα με μορφή αεroso, για συντήρηση κατώτερη ή ίση με 0,3%.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρομεθάνιο προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται σε επί τους εκατό κατά μάζα στο σύνολο του περιεχομένου του αεroso.

3. ΑΡΧΗ

Το νιτρομεθάνιο ανιχνεύεται με χρωστική αντίδραση. Ο προσδιορισμός του πραγματοποιείται με αεριοχρωματογραφία έπειτα από προσθήκη εσωτερικού πρότυπου.

4. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

4.1. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1.1. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,5 N.

4.1.2. Αντιδραστήριο Folin:

Διαλύονται στο νερό 0,1 g μετά νατρίου άλατος του 1,2-ναφθοκινονο-σουλφονικού-4-οξέος και φέρονται στα 100 ml.

4.2. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Προσθέτουμε 10 ml 4.1.1 και 1 ml 4.1.2 σε 1 ml δείγματος. Μια ιώδης χρώση υποδεικνύει την παρουσία νιτρομεθάνιου.

5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

5.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

5.1.1. Χλωροφόρμιο (εσωτερικό πρότυπο αριθ. 1).

5.1.2. 2,4-διμεθυλοεστέριο (εσωτερικό πρότυπο αριθ. 2).

5.1.3. Αιθανόλη 95 %.

5.1.4. Νιτρομεθάνιο.

5.1.5. Διάλυμα αναφοράς χλωροφωρμίου

Σε σιγμομετρική φιάλη των 25 ml προζυγισμένη εισάγουμε 650 mg περίπου χλωροφόρμιο (5.1.1). Ζυγίζουμε εκ νέου με προσοχή τη φιάλη και το περιεχόμενό της. Συμπληρώνουμε στα 25 ml με αιθανόλη 95% (5.1.3). Ζυγίζουμε και υπολογίζουμε την επί της εκατό μάζα χλωροφωρμίου σε αυτό το διάλυμα.

5.1.6. Διάλυμα αναφοράς διμεθυλοεστέριου

Ενεργούμε όπως για το διάλυμα αναφοράς του χλωροφωρμίου, αλλά εισάγουμε 270 mg 2,4-διμεθυλοεστέριου (5.1.2) σε φιάλη σιγμομετρική των 25 ml.

5.2. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.2.1. Αεριοχρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

- 5.2.2. Διάταξη για δειγματοληψία σε αέροσολ (φιάλη μεταφοράς, μικροσύριγγα, προσαρμοστές κλπ.), όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο II του παραρτήματος της οδηγίας 80/1335/ΕΟΚ της Επιτροπής της 22ας Δεκεμβρίου 1980 (1).
- 5.2.3. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.
- 5.3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 5.3.1. Προετοιμασία του δείγματος
- Σε φιάλη μεταφοράς των 100 ml προζυγισμένη και καθαρισμένη με αέρα (κατά τον τρόπο ενέργειας που περιγράφεται στην παράγραφο 5.4 του κεφαλαίου II του παραρτήματος της οδηγίας 80/1335/ΕΟΚ) ή μέσα στην οποία έχουμε κάνει κενό, εισάγουμε 5 ml περίπου από το ένα ή το άλλο εσωτερικό πρότυπο (5.1.5 ή 5.1.6). Χρησιμοποιούμε σύριγγα υδλίνη των 10 ή 20 ml χωρίς δελάνια, προσαρμοσμένη στο σκεύος μεταφοράς κατά την τεχνική που περιγράφεται στην παράγραφο 5, κεφάλαιο II της οδηγίας που αναφέραμε.
- Με την ίδια τεχνική, εισάγουμε στη φιάλη 50 g περίπου από το περιεχόμενο του δείγματος αέροσολ. Ζυγίζουμε εκ νέου προκειμένου να προσδιορίσουμε την ποσότητα δείγματος που εισαγάγαμε. Αναμειγνύουμε προσεκτικά. Ενλούμε 10 ml περίπου χρησιμοποιώντας τη μικροσύριγγα (5.2.2). Προβάνουμε σε 5 ενέσεις.
- 5.3.2. Προετοιμασία προτύπου
- Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, ζυγίζουμε με ακρίβεια 500 mg περίπου νιτρομεθάνιο (5.1.4) με 500 mg χλωροφόρμιο (5.1.1) ή 210 mg 2,4-διμεθυλοεπτάνιο (5.1.2). Φέρουμε μέχρι τη χαραγή με αιθανόλη 95 % (5.1.3). Αναμειγνύουμε προσεκτικά. Εισάγουμε 5 ml από αυτό το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 20 ml. Φέρουμε μέχρι τη χαραγή με αιθανόλη 95 % (5.1.3). Ενλούμε 10 ml περίπου χρησιμοποιώντας τη μικροσύριγγα (5.2.2). Προβάνουμε σε 5 ενέσεις.
- 5.3.3. Συνήθεις αέριες χρωματογραφίες
- 5.3.3.1. Στήλη
- Πρόκειται για στήλη από δύο μέρη που το πρώτο περιέχει φθάλικο δι-δεκίλιο πάνω σε Gas Chrom Q σαν στατική φάση, το δεύτερο Ucon 50 HB 280X πάνω σε Chrom Q σαν στατική φάση. Η διτλή στήλη που παρασκευάστηκε κατά τα παραπάνω πρέπει να δίνει ένα διαχωρισμό (R) ίσο ή μεγαλύτερο από 1,5, λαμβανομένου υπόψη ότι:
- $$R = 2 \frac{d' r_2 - d' r_1}{W_1 + W_2}$$
- όπου:
- r_1 και r_2 : χρόνοι κατακράτησης σε min,
- W_1 και W_2 : εμβαδόν κορυφών στο μέσο του ύψους σε mm,
- d' : ταχύτητα εκτύλιξης σε mm/min.
- Σαν παράδειγμα, τα παρακάτω δύο τμήματα δίνουν τον επιζητούμενο διαχωρισμό:
- Μέρος Α:
- υλικό: ανοξείδωτος χάλυδας,
- μήκος: 1,5 m,
- διάμετρος: 3 mm,
- κάλυψη: 20% φθάλικο δι-δεκίλιο πάνω σε Chrom Q, 100-120 mesh.
- Μέρος Β:
- υλικό: ανοξείδωτος χάλυδας,
- μήκος: 1,5 m,
- διάμετρος: 3 mm,
- κάλυψη 20% Ucon 50 HB 280X πάνω σε Gas Chrom Q, 100-120 mesh.
- 5.3.3.2. Ανιχνευτής — Ιονισμός φλόγας
- Το ηλεκτρόμετρο του ανιχνευτή μπορεί να τοποθετείται σε μια ευαισθησία 8×10^{-10} A.
- 5.3.3.3. Θερμοκρασίες
- Διάταξη εισόδου: 150°C.
- Ανιχνευτής: 150 °C.
- Στήλη: μεταξύ 50 °C και 80 °C ανάλογα με τον τύπο της στήλης και της συσκευής.
- 5.3.3.4. Αέρια
- Φέρον αέριο: άζωτο.
- Πίεση: 2,1 bar.
- Παροχή: 40 ml/min.
- Ανιχνευτής: αέριο που συνιστάται από τον κατασκευαστή.
6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ
- 6.1. Συντελεστής απόκρισης νιτρομεθανίου, ολογωμένος σε αναφορά προς το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε
- Αν η παριστά το νιτρομεθάνιο:
- K_n : ο συντελεστής της απόκρισης
- M_n : η μάζα του σε g μέσα στο μείγμα,
- S_n : την επιφάνεια της κορυφής του.
- αν c παριστά το εσωτερικό πρότυπο (χλωροφόρμιο ή 2,4-διμεθυλοεπτάνιο):
- m_c : τη μάζα του σε g μέσα στο μείγμα,
- S_c : την επιφάνεια της κορυφής του,
- ο τύπος θα είναι:
- $$K_n = \frac{m_n}{m_c} \times \frac{S_c}{S_n}$$
- (Το K_n εξαρτάται από τη συσκευή.)
- 6.2. Σωρευτική νιτρομεθάνιο στο δείγμα
- Αν η παριστά το νιτρομεθάνιο:

K_n : ο συντελεστής της απόκρισης

S_n : η επιφάνεια της κορυφής του

αν c παριστά το εσωτερικό πρότυπο (χλωροφόρμιο ή 2,4-διμεθυλοεπτάνιο):

m_c : η μάζα του σε g στο μείγμα,

S_c : η επιφάνεια της κορυφής του,

M : η μάζα του σε g δείγματος αέροσολ που έχει μεταφερθεί,

το εκατοστιαίο ποσοστό m/m νιτρομεθανίου μέσα στο δείγμα θα είναι ίσο με:

$$\frac{m_n}{M} \cdot \frac{K_n \cdot S_n}{S_c} \cdot 100$$

7. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε νιτρομεθάνιο της τάξης του 0,3% (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,03 %.

XVII ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΓΛΥΚΟΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΚΑΤΑΡΤΙΜΑ Ή ΤΟ ΙΣΙΩΜΑ ΤΩΝ ΜΑΛΛΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑ ΑΠΟΤΡΙΧΩΠΤΙΚΑ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του θειογλυκολικού οξέος στα προϊόντα για το κατάρτιμα ή το ισίωμα των μαλλιών και τα αποτριχωτικά, παρουσία, ενδεχόμενα, άλλων αναγωγικών.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειογλυκολικό οξύ, προσδιορισμένη σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Το θειογλυκολικό οξύ ανιχνεύεται είτε με χρωστική αντίδραση είτε με χρωματογραφία λεπτών στοιβάδων. Ο προσδιορισμός του πραγματοποιείται είτε με ιωδιμετρία είτε με αεροχρωματογραφία.

4. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

4.1. Ανίχνευση με χημική οδό

4.1.1. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1.1.1.

Χάρτης ποτισμένος με οξεϊκό μολύβδο.

4.1.1.2.

Διαδικασία

4.1.2.

Τρόπος ενέργειας

4.1.2.1.

Ανίχνευση του θειογλυκολικού οξέος με χρωστική αντίδραση με οξεϊκό μολύβδο.

Αποθέτουμε μία σταγόνα δείγματος προς ανάλυση πάνω σε χάρτη οξεϊκού μολύβδου (4.1.1.1). Αν λάβουμε μια χρώση έντονη κίτρινη έχουμε πιθανή παρουσία θειογλυκολικού οξέος.

Ευαισθησία: 0,5 %.

4.1.2.2.

Χαρακτηρισμός θειούχων με σχηματισμό H_2S έπειτα από οξίνιση

Σε δοκιμαστικό σωλήνα, εισάγονται μερικά mg του προς μελέτη δείγματος. Προστίθενται 2 ml αποσταγμένου νερού και 1 ml HCl 1:1 (4.1.1.2). Παρατηρείται έκλυση H_2S αναγνωρίσιμη από την οσμή και από το σχηματισμό μαύρου ιζήματος PbS πάνω σε χαρτί ποτισμένο με οξεϊκό μολύβδο (4.1.1.1).

Ευαισθησία: 50 ppm.

4.1.2.3.

Χαρακτηρισμός θειωδών με σχηματισμό SO_2 έπειτα από οξίνιση

Ενεργούμε όπως στο 4.1.2.2. Φέρουμε σε βρασμό. Το SO_2 αναγνωρίζεται από την οσμή και τις εσπερινές του ιδιότητες έναντι MnO_2 για παράδειγμα.

4.2.

Ανίχνευση με χρωματογραφία λεπτών στοιβάδων

4.2.1.

Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια, πλην αντίθετης μνείας, πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.2.1.1.

Θειογλυκολικό οξύ ελεγχμένο ιωδιμετρικά: καθαρότητα ≥ 98 % (ATG).

4.2.1.2.

Διθειογλυκολικό οξύ: καθαρότητα ≥ 99 % (ADTG).

4.2.1.3.

Θειογλυκτικό οξύ: καθαρότητα ≥ 95 % (ATL).

4.2.1.4.

3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ: καθαρότητα ≥ 98 % (AMP).

4.2.1.5.

1-θειογλυκρίνη: καθαρότητα ≥ 98 % (TG).

4.2.1.6.

Πλάκες Silica gel G-HR έτοιμες για χρήση πάχους 0,25 mm ενεργοποιημένες στους 110°C επί 30 λεπτά.

4.2.1.7.

Πλάκες οξείδου του αργιλίου F 254, τύπου E Merck (ή ισοδύναμο) έτοιμες για χρήση πάχους 0,25 mm.

4.2.1.8.

Υδροχλωρικό οξύ πυκνό ($d_{20}^{20} = 1,19$).

4.2.1.9.

Οξεϊκό αιθώλιο.

4.2.1.10.

Χλωροφόρμιο.

4.2.1.11.

Διοσπροπιλαϊθέρας.

4.2.1.12.

Τετραχλωράνθρακας.

4.2.1.13.

Οξεϊκό οξύ glacial.

4.2.1.14.

Υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλλίου 1 % (m/v).

4.2.1.15.

Υδατικό διάλυμα χλωριούχου ψευδάργυρου 0,1 % (m/v).

(1) ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

- 4.2.1.16. Διαλύτες ανάπτυξης
- 4.2.1.16.1. Οξεϊκό αιθώλιο — χλωροφόρμιο — διςοπροπυλαϊθέρας — οξεϊκό οξύ glacial (20:20:10:10) (κατ' όγκον).
- 4.2.1.16.2. Χλωροφόρμιο — οξεϊκό οξύ glacial (90:20) (κατ' όγκον).
- 4.2.1.17. Διαλύματα εμφάνισης
- 4.2.1.17.1. Αναμεγνύουμε αμέσως πριν τη χρήση ίσους όγκους από το διάλυμα 4.2.1.14 και το διάλυμα 4.2.1.15.
- 4.2.1.17.2. Διάλυμα βρωμίου 5 % (m/v): Διαλύονται 5 g βρωμίου σε 100 ml CCl₄ (4.2.1.12).
- 4.2.1.17.3. Διάλυμα φλουορεσκείνης 0,1 % (m/v): Διαλύονται 100 mg φλουορεσκείνης σε 100 ml αιθανόλης 95 %.
- 4.2.1.17.4. Υδατικό διάλυμα μολυβδαϊνικού αμμωνίου 10 % (m/v).
- 4.2.1.18. Διαλύματα αναφοράς
- 4.2.1.18.1. Υδατικό διάλυμα θειογλυκολικού οξέος 0,4 % (m/v).
- 4.2.1.18.2. Υδατικό διάλυμα διθειογλυκολικού οξέος 0,4 % (m/v).
- 4.2.1.18.3. Υδατικό διάλυμα θειογαλακτικού οξέος 0,4 % (m/v).
- 4.2.1.18.4. Υδατικό διάλυμα 3-μερκαπτοπροπιοϊνικού οξέος 0,4 % (m/v).
- 4.2.1.18.5. Υδατικό διάλυμα 1-θειογλυκερίνης 0,4 % (m/v).
- 4.2.2. Εξοπλισμός
- Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.
- 4.2.3. Ψαδικασία
- 4.2.3.1. Επεξεργασία των δειγμάτων
- Οξινίζουμε με μερικές σταγόνες υδροχλωρικού οξέος (4.2.1.8) μέχρι pH 1 και διηθούμε αν χρειάζεται. Σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να οδηγηθούμε σε αραίωση του δείγματος. Σε αυτές τις περιπτώσεις οξινίζουμε με υδροχλωρικό οξύ πριν πραγματοποιήσουμε την αραίωση.
- 4.2.3.2. Ανόπτυξη
- Αποθέτουμε πάνω στην πλάκα 1 μl από το διάλυμα δείγματος 4.2.3.1 και 1 μl από καθένα από τα πέντε διαλύματα αναφοράς (4.2.1.18). Ξηραίνουμε προσεκτικά με ασθενές ρεύμα αζώτου και αναπτύσσουμε με τους διαλύτες ανάπτυξης 4.2.1.16.1 ή 4.2.1.16.2. Ξηραίνουμε το συντομότερο δυνατό κάτω από άζωτο, έτσι που να αποφευχθεί οξειδωση των θειολών.
- 4.2.3.3. Εμφάνιση
- Ψεκάζουμε πάνω στην πλάκα το αντιδραστήριο 4.2.1.17.1 ή 4.2.1.17.3 ή 4.2.1.17.4. Όταν η πλάκα έχει ψεκάσει με το αντιδραστήριο 4.2.1.17.3, τοποθετείται σε κορεσμένο με βρώμιο θάλαμο (4.2.1.17.2) μέχρις ότου οι κηλίδες καταστούν ορατές. Όταν η πλάκα έχει ψεκάσει με το αντιδραστήριο 4.2.1.17.4, η εμφάνιση δεν θα είναι καλή παρά μόνο αν ο χρόνος ξήρανσης της στοιβάδας δεν έχει υπερβεί 1/2 της ώρας.
- 4.2.3.4. Αξιολόγηση
- Συγκρίνουμε τις τιμές των R_f και το χρώμα των διαλυμάτων αναφοράς με εκείνα του διαλύματος δείγματος. Τα μέσα R_f επί στοιβάδας silice δίδονται παρακάτω ενδεικτικά και δεν έχουν παρά μια συγκριτική αξία. Στην πράξη εξαρτώνται:
- από την κατάσταση ενεργοποίησης της στοιβάδας τη στιγμή της χρωματογραφίας,
 - από τη θερμοκρασία του θαλάμου χρωματογραφίας.

Πίνακας R_f για στοιβάδα silice

| | Διαλύτες ανάπτυξης | |
|---------------------------|--------------------|------------|
| | 4.2.1.16.1 | 4.2.1.16.2 |
| Θειογλυκολικό οξύ | 0,25 | 0,80 |
| Θειογαλακτικό οξύ | 0,40 | 0,95 |
| Διθειογλυκολικό οξύ | 0,00 | 0,35 |
| 3-μερκαπτοπροπιοϊνικό οξύ | 0,45 | 0,95 |
| 1-θειογλυκερίνη | 0,45 | 0,35 |

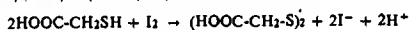
5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ (*)

Αρχίζουμε πάντα με μια ιωδιμετρία.

5.1. Ιωδιμετρία

5.1.1. Αρχή

Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται με οξείδωση της ομάδας SH με το I₂ σε όξινο περιβάλλον σύμφωνα με την αντίδραση:



5.1.2. Αντιδραστήρια

Τιτλοδοτημένο διάλυμα ιωδίου 0,1 N.

5.1.3. Εξοπλισμός

Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.1.4. Διαδικασία

Σε κωνική κλειόμενη φιάλη των 150 ml που περιέχει 50 ml απεσταγμένου νερού, ζυγίζονται με ακρίβεια 0,500 έως 1 g δείγματος.

Προστίθενται 5 ml HCl 1:1 (4.1.1.2) (pH του διαλύματος πλησίον στο 0) και ογκομετρούμε με το ιώδιο 0,1 N (5.1.2) μέχρις εμφάνισης κίτρινης χροιάς. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε δείκτη (άμυλο, χλωροφόρμιο).

5.1.5. Υπολογισμός

Η περιεκτικότητα σε θειογλυκολικό οξύ υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$\% (\text{m/m}) = \frac{92 \cdot n \cdot 100}{1000 \cdot 10 \cdot m} = \frac{0,92 n}{m}$$

(*) Σημείωση: Ο προσδιορισμός του θειογλυκολικού οξέος πρέπει να γίνει σε προϊόντα που δεν έχουν ακόμη χρησιμοποιηθεί και είναι πρόσφατα αποσφραγισμένα, έτσι ώστε να αποφευχθεί κάθε οξείδωση.

όπου:

m: η μάζα σε g του υποδείγματος.

n: ο όγκος του ιωδίου 0,1 N που καταναλώθηκε.

5.1.6.

Παρατήρηση

Αν το αποτέλεσμα, υπολογισμένο σε θειογλυκολικό οξύ είναι κατώτερο από 0,1 % στις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις, δεν χρειάζεται να προχωρήσουμε σε άλλους υπολογισμούς. Αν το αποτέλεσμα είναι ίσο ή ανώτερο από τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις και αν η ανίχνευση έδειξε την παρουσία πολλών αναγωγικών, είναι πλέον απαραίτητο να προχωρήσουμε σε προσδιορισμό με αεριοχρωματογραφία.

5.2.

Αεριοχρωματογραφία

5.2.1.

Αρχή

Το θειογλυκολικό οξύ διαχωρίζεται από το έκδοχο με καταδρόση με μορφή μερκαπτιδίου του καδμίου.

Έπειτα από μεθύλωση με διαζωμεθάνιο παρασκευασμένο είτε αμέσως πριν τη χρήση είτε από προηγούμενες σε αιθερικό διάλυμα, το μεθυλωμένο παράγωγο του θειογλυκολικού οξέος προσδιορίζεται με χρωματογραφία αέρια/γρήνη με καπνυλικό μεθόλιο σαν εσωτερικό πρότυπο.

5.2.2.

Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

5.2.2.1.

Θειογλυκολικό οξύ, καθαρό (γνωστού τίτλου).

5.2.2.2.

Υδροχλωρικό οξύ πυκνό d₄²⁰ = 1,19.

5.2.2.3.

Μεθανόλη.

5.2.2.4.

Υδατικό διάλυμα οξεϊκού καδμίου 2H₂O, 10 % (m/v).

5.2.2.5.

Διάλυμα καπνυλικού μεθυλίου 2 % (m/v) σε μεθανόλη.

5.2.2.6.

Οξεϊκό ρυθμιστικό διάλυμα pH 5:

οξεϊκό νάτριο, 3H₂O: 77 g,

οξεϊκό οξύ glacial: 27,5 ml,

απιονισμένο νερό q.s.q.: 1 l.

5.2.2.7.

Πρόσφατο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 3 N σε μεθανόλη.

5.2.2.8.

N-μεθυλο-N-νιτροδο-N'-νιτρογουνιδίνη.

5.2.2.9.

Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 5 N.

5.2.2.10.

Τιτλοδοτημένο διάλυμα ιωδίου 0,1 N.

5.2.2.11.

Διοιωλοξειδίο.

5.2.2.12.

Διάλυμα διαζωμεθάνιου παρασκευασμένο από N-μεθυλο-N-νιτροδο-p-τολουολοσουλφοναμίδιο κατά Fieser (Reagents for organic synthesis, Ed. Wiley 1967)

Το διάλυμα που λαμβάνεται περιέχει περίπου 1,5 g διαζωμεθάνιο σε 100 ml διοιωλοξειδίου (5.2.2.11). Επειδή το διαζωμεθάνιο είναι αέριο τοξικό και πολύ ασταθές, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν όλα τα πειράματα κάτω από ασυρρότατο απαγωγό και επίσης να αποφευχθεί η χρησιμοποίηση σκευών με εσμουρισμένες συνδεσμολογίες.

5.2.3.

Εξοπλισμός

5.2.3.1.

Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2.3.2.

Διάταξη για παρασκευή διαζωμεθάνιου αμέσως πριν τη χρήση (An. Chem. 45, 1973, 2302).

5.2.3.3.

Διάταξη για από πριν παρασκευή διαζωμεθάνιου κατά Fieser.

5.2.4.

Προετοιμασία του δείγματος

Σε σωλήνα φυγοκέντρωσης των 50 ml ζυγίζουμε με ακρίβεια μάζα του δείγματος τέτοιο που η υποτιθέμενη ποσότητα θειογλυκολικού οξέος να είναι της τάξης των 50 έως 70 mg. Οξινίζουμε με μερικές σταγόνες πυκνού HCl (5.2.2.2) μέχρι λήψης pH γειτονικού στο 3.

Προσθέτουμε: 5 ml απιονισμένο νερό,

10 ml οξεϊκού ρυθμιστικού διαλύματος (5.2.2.6).

Εξακριβώνουμε με χάρτινο δείκτη ότι το pH είναι γειτονικό στο 5.

Κατόπιν προσθέτουμε 5 ml διαλύματος οξεϊκού καδμίου (5.2.2.4).

Περιμένουμε 10 λεπτά και φυγοκεντρούμε επί 15 τουλάχιστον λεπτά στα 4000 g. Διαχωρίζουμε το υπερκείμενο υγρό. Μπορεί να αρμυθεί το υγρό τούτο να περιέχει ένα αδιάλυτο λιπαρό (περίπτωση κρέμας), που δεν πρέπει να συγχυστεί με το μερκαπτιδίο του καδμίου που έχει συγκεντρωθεί με ενίοτε τρόπο στον πυθμένα του σωλήνα.

Εξακριβώνουμε την απουσία ιζήματος με προσθήκη μέσα στο υπερκείμενο υγρό μερικών σταγόνων διαλύματος οξεϊκού καδμίου (5.2.2.4). Στην περίπτωση όπου οι προηγούμενες διακρίσεις δείχνουν απουσία αναγωγικών παραγόντων άλλων από θειόλες, εξακριβώνουμε με ιωδιμετρία ότι η παρουσία θειολών στο υπερκείμενο υγρό δεν υπερβαίνει το 6 έως 8 % της αρχικής ποσότητας.

Στο σωλήνα φυγοκέντρωσης που περιέχει το ίζημα εισάγονται 10 ml μεθανόλης (5.2.2.3), καταναίεται ομοιόμορφα το ίζημα με τη βοήθεια ράβδου, φυγοκεντρούμε εκ νέου επί 15 τουλάχιστον λεπτά στα 4000 rpm. Μεταγγίζουμε το υπερκείμενο υγρό και εξακριβώνουμε με ιωδιμετρία την απουσία θειολών.

Ένα δεύτερο πλύσιμο πραγματοποιείται με τις ίδιες συνθήκες.

Στο σωλήνα φυγοκέντρωσης, πάντοτε, προστίθενται:

— 2 ml διαλύματος καπνυλικού μεθυλίου (5.2.2.5),

— 5 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος σε μεθανόλη (5.2.2.7).

Διαλύουμε πλήρως το μερκαπτιδίο (δυνατόν να συμείν να παραμείνει ένα μικρό ποσοστό αδιάλυτου που θα οφείλεται στο έκδοχο). Αυτό είναι το διάλυμα S.

Σε ένα μέρος του διαλύματος S εξακριβώνουμε ιωδιμετρικό την περιεκτικότητα σε θειόλες που πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με το 90 % εκείνης που λήφθηκε στο σημείο 5.1.

5.2.5.

Μεθύλωση

Η μεθύλωση πραγματοποιείται είτε αμέσως πριν από τη χρήση, κατά τη μέθοδο που περιγράφεται στο σημείο 5.2.5.1, είτε με τη βοήθεια ενός διαλύματος διαζωμεθάνιου παρασκευασμένου από πριν κατά το σημείο 5.2.2.

5.2.5.1.

Μεθύλωση αμέσως πριν από τη χρήση

Μέσα στη διάταξη (5.2.3.2) που περιέχει 1 ml διαιθυλοξειδίου (5.2.2.11), εισάγουμε 50 μl από το διάλυμα S. Μεθυλώνουμε κατά τη μέθοδο που αναφέρεται στο σημείο 5.2.3.2 με 300 mg N-μεθυλο-N-νιτροδο-N'-νιτρογουνιδίνη (5.2.2.8).

Έπειτα από 15 λεπτά, εξακριβώνουμε ότι το διάλυμα περιέχει περίσσεια διαζωμεθάνιου (διάλυμα κίτρινο) και μεταγγίζουμε σε φιαλίδιο των 2 ml κλειόμενο ερμητικά. Το φιαλίδιο τοποθετείται σε ψυγείο επί μία νύκτα.

- Πραγματοποιούμε ταυτόχρονα δύο μεθυλώσεις.
- 5.2.5.2. Μεθύλωση με το διάλυμα διαζωμεθανίου παρασκευασμένο από πριν (5.2.2.12)
Σε κλειόμενη φιάλη των 5 ml εισάγεται 1 ml διαζωμεθανίου (5.2.2.12), κατόπιν 50 μl διαλύματος S. Αφήνουμε σε ψυγείο επί μία νύκτα.
- 5.2.6. Προετοιμασία του προτύπου
Παρασκευάζουμε ένα πρότυπο διάλυμα θειογλυκολικού οξέος γνωστού τίτλου που περιέχει περίπου 60 mg θειογλυκολικού οξέος σε έναν όγκο 2 ml.
Αυτό είναι το διάλυμα E.
Προβαίνουμε στην καθίζηση, στους προσδιορισμούς και στη μεθύλωση όπως υποδεικνύεται στα σημεία 5.2.4 και 5.2.5.
- 5.2.7. Συνθήκες αεριοχρωματογραφίας
- 5.2.7.1. Στήλη: Υλικό: ανοξείδωτος χάλυβας.
Μήκος: 2 m.
Εσωτερική διάμετρος: 3 mm.
- 5.2.7.2. Πλήρωση: Φθαλικό διδεκίλιο 20 % πάνω σε Chrom WAN 80-100 mesh.
- 5.2.7.3. Ανιχνευτής: Ιονισμός φλόγας.
Είναι καλύτερα το ηλεκτρόμετρο να τοποθετείται σε ευαισθησία από 8×10^{-10} A.
- 5.2.7.4. Αέρια:
φύρον αέριο: άζωτο: πίεση 2,2 bar, παροχή 35 ml/min.
δομητικό αέριο: υδρογόνο: πίεση 1,8 bar, παροχή 15 ml/min.
ανιχνευτής: αέριο που συνιστάται από τον παρασκευαστή.
- 5.2.7.5. Θερμοκρασίες:
διάταξη εισαγωγής: 200°C
ανιχνευτής: 200 °C
στήλη: 90 °C
- 5.2.7.6. Καταγραφέας:
εκτύλιξη: 5 mm/min
- 5.2.7.7. Ενέμενη ποσότητα: 3 μl
Γίνονται πέντε πειράματα σε κάθε μεθυλωμένο δείγμα.
- 5.2.7.8. Οι συνθήκες χρωματογραφίας δίδονται ενδεικτικά και επιτρέπουν να ληφθεί ένας διαχωρισμός $R \geq 1,5$, δεδομένου ότι:

$$R = 2 \frac{d' r_2 - d' r_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

r_1 και r_2 : χρόνοι κατακράτησης σε min,
 W_1 και W_2 : εύρος κορυφών στο μισό του ύψους σε mm,
 d' : ταχύτητα εκτύλιξης σε mm/min.

Συνιστάται να περατωθεί η χρωματογραφία με ένα πρόγραμμα από 90 στους 150 °C, με 10 °C/min, προκειμένου να αποφευχθούν οι ουσίες που δυνατόν να παρέμβουν κατά τις μετρήσεις που ακολουθούν.

- 5.2.8. Υπολογισμοί
- 5.2.8.1. Συντελεστής αναλογίας του θειογλυκολικού οξέος
Υπολογίζεται σε σχέση με το καρβυλικό μεθύλιο ξεκινώντας από πρότυπο μείγμα.
Έστω:
 t : το θειογλυκολικό οξύ,
 k_t : ο συντελεστής του αναλογίας,
 m_t' : η μάζα του (σε mg) στο μείγμα,
 S_t' : η επιφάνεια της κορυφής του,
 c : το καρβυλικό μεθύλιο,
 m_c' : η μάζα του (σε mg) στο μείγμα,
 S_c' : η επιφάνεια της κορυφής του.

$$k_t = \frac{m_t'}{m_c'} \cdot \frac{S_c'}{S_t'}$$

Ο συντελεστής αυτός εξαρτάται από τη συσκευή.

- 5.2.8.2. Συγκέντρωση του θειογλυκολικού οξέος στο δείγμα
Έστω:
 t : το θειογλυκολικό οξύ,
 k_t : ο συντελεστής του αναλογίας,
 S_t : η επιφάνεια της κορυφής του,
 c : το καρβυλικό μεθύλιο,
 m_c' : η μάζα του (σε mg) στο μείγμα,
 S_c' : η επιφάνεια της κορυφής του,
 M : η μάζα (σε mg) του αρχικού υποδείγματος.
το εκατοστιαίο ποσοστό (m/m) του θειογλυκολικού οξέος στο μείγμα ισούται με:

$$\frac{m_t}{M} = \frac{k_t \cdot S_t}{S_c} \cdot 100$$

6. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε θειογλυκολικό οξύ από 8% (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,8 %.

XVIII. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΞΑΧΛΩΡΟΦΑΙΝΙΟΥ

A. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
Η μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα καλλυντικά.
2. ΑΡΧΗ
Το εξαχλωροφαίνιο που περιέχεται στο δείγμα εκχylίζεται με οξείκο αιθύλιο και ταυτοποιείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.
3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ
Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.
 - 3.1. Διάλυμα θεικού οξέος 8 N.
 - 3.2. Celite AW.
 - 3.3. Οξείκο αιθύλιο.
 - 3.4. Διαλύτης ανάπτυξης:
Βενζόλιο που περιέχει 1 % (v/v) οξείκο οξύ glacial.
 - 3.5. Εμφανιστής I:
Διάλυμα ροδαμίνης B: διαλύονται 100 mg ροδαμίνης B σε μείγμα από 150 ml διαιωδιούχου, 70 ml απόλυτης αιθανόλης και 16 ml νερού.
 - 3.6. Εμφανιστής II:
Διάλυμα 2,6-διβρωμοκινονοχλωριμίδιου: διαλύονται 400 mg 2,6-διβρωμοκινονοχλωριμίδιου σε 100 ml μεθανόλης (παρασκευάζεται καθημερινά).
Διάλυμα ανθρακικού νατρίου: διαλύονται 10 g ανθρακικού νατρίου σε 100 ml απιονισμένου νερού.
 - 3.7. Πρότυπο διάλυμα:
Διάλυμα 0,05 % (m/v) εξαχλωροφαίνιου σε οξείκο αιθύλιο (3.3).
4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
 - 4.1. Πλάκας χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας από silica F 254 20x20 cm, ή ισοδύναμες.
 - 4.2. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.
 - 4.3. Λουτρό με θερμοστάτη για 26 °C.
5. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ
 - 5.1. Αναμειγνύουμε προσεκτικά 1 g δείγματος ομογενοποιημένου με 1 g celite AW (3.2) και 1 ml διάλυμα θεικού οξέος (3.1).
 - 5.2. Ξηραίνουμε στους 100 °C επί 2 ώρες.
 - 5.3. Ψύχουμε και μετατρέπουμε το ξηραμένο υπόλειμμα σε λεπτή σκόνη.
 - 5.4. Εκχylίζουμε δύο φορές με κάθε φορά 10 ml οξείκου αιθυλίου (3.3). Φυγοκεντρώμε έπειτα από κάθε εκχylιση και συλλέγουμε τις φάσεις οξείκου αιθυλίου.
 - 5.5. Εξατμίζουμε στους 60 °C.
 - 5.6. Διαλύουμε το ίζημα σε 2 ml οξείκου αιθυλίου (3.3).
6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
 - 6.1. Φέρομε 2 μl από το διάλυμα δείγματος (5.6) και 2 μl διάλυμα αναφοράς (3.7) πάνω σε πλάκα (4.1).
 - 6.2. Κορέννεται θερμοστατικά ρυθμισμένος στους 26 °C θάλαμος με το διαλύτη ανάπτυξης (3.4).
 - 6.3. Τοποθετείται η πλάκα μέσα στο θάλαμο και αναπτύσσεται μέχρι τα 15 cm.
 - 6.4. Αποσύρεται η πλάκα και ξηραίνεται στο πυριαντήριο στους 105 °C.
 - 6.5. Εμφάνιση:
Εμφανίζουμε τις κηλίδες εξαχλωροφαίνιου όπως υποδεικνύεται στα σημεία 6.5.1 ή 6.5.2.
 - 6.5.1. Ψεκάζουμε τον εμφανιστή I (3.5) κατά ομοιόμορφο τρόπο επί της πλάκας. Έπειτα από 30 λεπτά εξετάζεται η πλάκα κάτω από φως UV στα 254 nm.
 - 6.5.2. Ψεκάζουμε τον εμφανιστή II (3.6) χρησιμοποιώντας διαδοχικά το διάλυμα διβρωμοκινονοχλωριμίδιου, κατόπιν το διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Εξετάζεται η πλάκα στο διάχυτο φως (ημέρας) έπειτα από 10 λεπτά ξήρανσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
 7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ
 - 7.1. Εμφανιστής I (3.5):
Το εξαχλωροφαίνιο εμφανίζεται με μορφή κυανωπών κηλίδων σε φόντο κίτρινο-πορτοκαλί, φθορίζον, και παρουσιάζει ένα Rf περίπου 0,5.
 - 7.2. Εμφανιστής II (3.6):
Το εξαχλωροφαίνιο εμφανίζεται με μορφή κηλίδων κυανών έως κυανοπρασίνων σε φόντο λευκό και παρουσιάζει ένα Rf περίπου 0,5.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

B. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΛΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος ισχύει για όλα τα καλλυντικά.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε εξαχλωροφαίνιο, προσδιορίζεται με αυτή τη μέθοδο, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Έπεται από μετατροπή σε μεθυλωμένο παράγωγο, το εξαχλωροφαίνιο προσδιορίζεται με αεριοχρωματογραφία με ανιχνευτή πρόσληψης ηλεκτρονίων. Η μέθοδος επιβάλλει τη χρησιμοποίηση εσωτερικού πρότυπου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Οξείκο αιθύλιο.

4.2. N-μεθύλο-N-νιτρωδο-p-τολουολοσουλφοναμίδιο (diazald).

4.3. Διαιθυλοξείδιο.

4.4. Μεθανόλη.

4.5. Διαιθυλο-γλυκόλο-μονοαιθυλαιθέρας (carbitol).

4.6. Φορμικό οξύ.

4.7. Υδροξείδιο του καλίου, υδατικό διάλυμα 50 % (m/m), παρασκευασμένο αμέσως πριν τη χρήση.

4.8. Εξάνιο για φασματοφωτομετρία.

4.9. Βρωμοχλωροφαίνιο (πρότυπο αριθ. 1).

4.10. Thio bis (2-υδροξυ-3,5-διχλωρο-φαινόλιο) (πρότυπο αριθ. 2).

4.11. 2,4,4'-τριχλωρο-2-υδροξυ-διφαινυλαιθέρας (πρότυπο αριθ. 3).

4.12. Ακετόνη.

4.13. Θεϊκό οξύ 8 N.

4.14. Celite AW.

4.15. Διάλυμα φορμικού οξέος σε οξείκο αιθύλιο 10 % (v/v).

4.16. Εξαχλωροφαίνιο.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Μικροσυσκευή για την παρασκευή του διαζωμεθάνιου (Anal. Chem. 45, 1973, 2302-3).

5.3. Αεριοχρωματογράφος εφοδιασμένος με ανιχνευτή πρόσληψης ηλεκτρονίων - κηρή (63 Ni).

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

Το πρότυπο εκλέγεται έτσι ώστε να μην παρεμβαίνει με καμιά ουσία που περιέχεται στο έκδοχο του προς ανάλυση προϊόντος. Γενικά το πρότυπο αριθ. 1 (4.9) ταυιάζει περισσότερο.

6.1.1. Ζυγίζουμε προσεκτικά περίπου 50 mg πρότυπο αριθ. 1 (4.9), αριθ. 2 (4.10) ή αριθ. 3 (4.11) και 50 mg εξαχλωροφαίνιου (4.16) σε σγκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με οξείκο αιθύλιο (4.1) (διάλυμα Α). Διαλύουμε 10 ml από το διάλυμα Α στα 100 ml με οξείκο αιθύλιο (4.1) (διάλυμα Β).

6.1.2. Ζυγίζουμε προσεκτικά περίπου 50 mg πρότυπο αριθ. 1 (4.9), αριθ. 2 (4.10) ή αριθ. 3 (4.11) σε σγκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με οξείκο αιθύλιο (4.1) (διάλυμα Γ).

6.2. Προετοιμασία του δείγματος⁽¹⁾

Ζυγίζεται με ακρίβεια 1 g δείγματος, ομαγενοποιείται και αναμειγνύεται προσεκτικά με 1 ml θεϊκού οξέος (4.13), 15 ml ακετόνης (4.12) και 8 g celite AW (4.1.) Σηραίνουμε

6.3.

Μεθύλωση του δείγματος

Ψύχουμε όλα τα αντιδραστήρια και τον εξοπλισμό μεταξύ 0 °C και 4 °C επί 2 ώρες. Θέτουμε 1,2 ml από το διάλυμα που πάρθηκε στο 6.2 και 0,1 ml μεθανόλης (4.4) στο εξωτερικό διαμέρισμα της διάταξης για διαζωμεθάνιο.

Τοποθετούμε περίπου 200 mg diazald (4.2) στον κεντρικό υποδοχέα, προσθέτουμε 1 ml carbitol (4.5) και 1 ml διαιθυλοξείδιο (4.3) και διαλύουμε. Αναμειγνύουμε τις συσκευές, διαβάζουμε κατά το ήμισυ τη διάταξη μέσα σε λουτρό στους 0 °C και εισάγουμε στον κεντρικό υποδοχέα, με τη βοήθεια μιας σύριγγας, περίπου 1 ml διαλύματος υδροξείδιου του καλίου ψυγμένο (4.7). Παράγεται μια χρώση κίτρινη που πρέπει να είναι διαρκείας. Αν η κίτρινη χρώση εξαφανιστεί επαναλαμβάνουμε τη μεθύλωση με ακόμη 200 mg diazald (4.2) (Γ).

Η διάταξη αποσύρεται από το λουτρό έπειτα από 15 λεπτά, κατόπιν αφήνεται κλειστή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 12 ώρες. Ανοίγουμε τη συσκευή, απομακρύνουμε την περίσσεια διαζωμεθάνιου προσθέτοντας μερικές σταγόνες διαλύματος φορμικού οξέος σε οξείκο αιθύλιο (4.15) και μεταφέρουμε το οργανικό διάλυμα σε σγκομετρική φιάλη των 25 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με εξάνιο (4.8).

Ενίουμε 1,5 μl από το διάλυμα αυτό στο χρωματογράφο.

6.4.

Μεθύλωση του πρότυπου διαλύματος

Ψύχουμε όλα τα αντιδραστήρια και τη διάταξη σε θερμοκρασία που περιλαμβάνεται μεταξύ 0 °C και 4 °C επί 2 ώρες. Εισάγουμε στο εξωτερικό διαμέρισμα της συσκευής του διαζωμεθάνιου:

0,2 ml διαλύματος Β (6.1.1),
1,0 ml οξείκο αιθύλιου (4.1),
0,1 ml μεθανόλης (4.4).

Συνεχίζουμε τη μεθύλωση όπως περιγράφεται στο 6.3. Ενίουμε 1,5 μl από το διάλυμα που πάρθηκε μέσα στο χρωματογράφο.

7.

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Η στατική φάση πρέπει να δώσει ένα διαζωμεθάνιο (R) τουλάχιστον ίσο με 1,5.

$$R = 2 \frac{d' r_2 - d' r_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

γ₁ και γ₂: χρόνοι κατακράτησης εκφρασμένοι σε min,
W₁ και W₂: εύρος κορυφών στο μέσο του ύψους,
d': ταχύτητα εκτόλιξης χάρτου σε mm/min.

Οι παρακάτω συνθήκες εργασίας θεωρούνται κατάλληλες:

Υλικό της στήλης: ανοξείδωτος χαλκός

Μήκος: 170 cm

Διάμετρος: 3 mm

Πλήρωση:

chromosorb: WAW

μέγεθος κόκκων: 80-100 mesh

Στάσιμη φάση: OV-17 10 %

Θερμοκρασίες:

στήλη: 280 °C

διάταξη εισόδου: 280 °C

ανιχνευτής: 280 °C

Φέρον αέριο: Άζωτο U απαλλαγμένο οξυγόνου

παροχή: 30 ml/min

πίεση: 2,3 bar

8.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

8.1.

Συντελεστής αναλογίας εξαχλωροφαίνιου

Υπολογίζεται σύμφωνα με το πρότυπο που εκλέχθηκε σε σχέση με το πρότυπο μείγμα.

Έστω:

h: το εξαχλωροφαίνιο,
k_h: ο συντελεστής του αναλογίας,
m'_h: η μάζα του στο πρότυπο μείγμα σε g,
A'_h: η επιφάνεια της κορυφής του,
S: το πρότυπο που εκλέχθηκε,
m_s: η μάζα του στο μείγμα σε g,
A_s: η επιφάνεια της κορυφής του.

από όπου:

$$k_h = \frac{m_s \times A'_h}{m'_h \times A_h}$$

8.2.

Ποσότητα εξαχλωροφαίνιου στο δείγμα

Έστω:

h: το εξαχλωροφαίνιο,
k_h: ο συντελεστής του αναλογίας,
A_h: η επιφάνεια της κορυφής του,
S: το πρότυπο που εκλέχθηκε,
m_s: η μάζα του στο μείγμα σε g,
A_s: η επιφάνεια της κορυφής του,
M: η μάζα του δείγματος που κάρθηκε σε g?

από όπου το επί τοις εκατό ποσοστό μάζας εξαχλωροφαίνιου μέσα στο δείγμα δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{m_h \times k_h \times A_h \times 100}{M \times A_s}$$

(1) Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των προϊόντων στα οποία το εξαχλωροφαίνιο μπορεί να υπάρχει, είναι σημαντικό να εξακριβωθεί πρώτα η ανάκτηση του εξαχλωροφαίνιου από το δείγμα με τη μέθοδο αυτή πριν καταχωρηθούν τα αποτελέσματα. Αν οι ανακτήσεις είναι μικρές, μπορούν να γίνουν τροποποιήσεις σε συμφωνία με τους ενδιαφερόμενους, όπως να αλλάξει ο διαλύτης (γενόλιο στη θέση του οξείκου αιθύλιου κλπ.).

(2) Η εμμονή αυτής της κίτρινης χρωστικής υποδεικνύει περίσσεια διαζωμεθάνιου που είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί πλήρης μεθύλωση του δείγματος.

9. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε εξοχλωφαίνιο 0,1 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιούμενων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,005 %.

XIX ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΟΥ ΜΕ ΝΑΤΡΙΟ ΤΟΥ ΠΑΡΑ-ΤΟΛΟΥΟΛΟΣΟΥΛΦΟΧΛΩΡΑΜΙΔΙΟΥ (ΧΛΩΡΑΜΙΝΗ Τ)

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό του παράγωγου με νάτριο του παρα-τολουολοσουλφωχλωραμίδιου (χλωραμίνη Τ) στο σύνολο του μέσα στα καλλυντικά προϊόντα με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε χλωραμίνη Τ, προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Σε υδροχλωρικό διάλυμα εν θερμώ, η χλωραμίνη Τ υδρολύεται πλήρως σε 4-τολουολοσουλφοναμίδιο. Η ποσότητα του 4-τολουολοσουλφοναμίδιου που σχηματίζεται προσδιορίζεται με φωτοπυκνόμετρία μετά από χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Παράγωγο νατρίου του παρα-τολουολοσουλφωχλωραμίδιου (χλωραμίνη Τ).

4.2. Πρότυπο διάλυμα 4-τολουολοσουλφοναμίδιου: 50 mg 4-τολουολοσουλφοναμίδιου διαλύονται σε 100 ml αιθανόλης (4.5).

4.3. Υδροχλωρικό οξύ 37 % (m/m) $d_4^{20} = 1,18$.

4.4. Διαιθυλαιθέρας.

4.5. Αιθανόλη 96 % (v/v).

4.6. Διαλύτης ανάπτυξης:

4.6.1. Βουτανόλη-1/αιθανόλη 96 % (4.5)/νερό (40:4:9, v/v/v) ή

4.6.2. Χλωροφόρμιο/ακετόνη (6:4, v/v).

4.7. Πλάκες χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας από silica gel 60 χωρίς φθορίζοντα δείκτη.

4.8. Υπερμαγγανικό κάλιο.

4.9. Υδροχλωρικό οξύ 15 % (m/m).

4.10. Αντιδραστήριο ψεκασμού: διάλυμα 1 % (m/v) ο-τολουιδίνης σε αιθανόλη (4.5).

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

5.3. Φωτοπυκνόμετρο.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Υπόδειξη

Ζυγίζουμε επακριβώς σε σφαιρική φιάλη των 50 ml, περίπου 1 g (m) δείγματος, προσθέτουμε 5 ml νερό, 5 ml υδροχλωρικού οξέος (4.3) και ζεύουμε επί 1 ώρα κάτω από ψυκτήρα. Μεταγίζουμε αμέσως το αέριο από τη φιάλη, με νερό, μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, ψύχουμε και συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με νερό. Φυγοκεντρούμε τουλάχιστον επί 5 λεπτά στις 3.000 στροφές στο λεπτό κ διηθούμε το υπερκείμενο υγρό.

6.2. Εκχύλιση

6.2.1. Παραλαμβάνουμε 30 ml από το διήθημα και εκχυλίζουμε τρεις φορές με 15 ml διαιθυλαιθέρα (4.4). Ξηραίνουμε, αν χρειάζεται, τις αιθερικές φάσεις και τις συλλέγουμε σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με διαιθυλαιθέρα (4.4).

6.2.2. Παραλαμβάνουμε 25 ml από το αιθερικό εκχύλισμα, εξατμίζουμε μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζότου. Επαναδιαλύουμε το εκχύλισμα σε 1 ml αιθανόλης (4.5).

6.3. Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

6.3.1. Αποθέτουμε στάγδην πάνω σε πλάκα silica gel 60 (4.7) 20 μ l από το διαλυμένο υπόλειμμα σε αιθανόλη (6.2). Αποθέτουμε κατά τον ίδιο τρόπο 8, 12, 16 και 20 μ l από το πρότυπο διάλυμα 4-τολουολοσουλφοναμίδιου (4.2).

6.3.2. Αναπτύσσουμε στη συνέχεια μέχρις ύψους 15 cm περίπου μέσα στο διαλύτη (4.6.1 ή 4.6.2).

6.3.3. Έπειτα από πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, τοποθετούμε την πλάκα επί δύο έως τρία λεπτά σε ατμόσφαιρα ατμών χλωρίου που λαμβάνουμε χύνοντας περίπου 100 ml υδροχλωρικού οξέος (4.9) επί 2 g περίπου υπερμαγγανικού καλίου (4.8) μέσα σε κλειστό δοχείο. Εκβάτουμε την περίσσεια χλωρίου θερμαίνοντας την πλάκα στους 100 °C επί 5 λεπτά. Ψεκάζουμε πάνω στην πλάκα το αντιδραστήριο (4.10).

6.4. Μέτρηση

Έπειτα από περίπου μία ώρα μετρώμε την ένταση των ιωδών κηλίδων με φωτοπυκνόμετρο στα 525 nm (5.3).

6.5. Κατάσχεση της καμψίλης βαθμονόμησης

Με βάση τα ύψη των κορυφών που λήφθηκαν, χαράσσεται η ευθεία των προτύπων σε σχέση με τις ποσότητες (4, 6, 8, 10 μ g) του 4-τολουολοσουλφοναμίδιου.

7. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ

Η μέθοδος μπορεί να ελέγχεται με βάση τα διαλύματα 0,1 ή 0,2 % χλωραμίνης Τ (4.1), καταγεγραμμένα κάτω από τις ίδιες με το δείγμα συνθήκες (6).

8. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος εκφρασμένη επί τοις εκατό κατά μάζα υπολογίζεται με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$\% \text{ (m/m) χλωραμίνης Τ} = \frac{1,33 \times a}{60 \times m}$$

όπου:

1,33: συντελεστής μετατροπής του 4-τολουολοσουλφοναμίδιου σε χλωραμίνη Τ,

a: ποσότητα 4-τολουολοσουλφοναμίδιου εκφρασμένη σε μ g, που περιέχεται στο δείγμα και διαστέλλεται πάνω στην ευθεία των προτύπων,

m: μάζα του υποδείγματος που πάρθηκε, εκφρασμένη σε g.

9. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε χλωραμίνη Τ της τάξης του 0,2 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,03 %.

XX. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΘΟΡΙΟΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΙΣ ΟΔΟΝΤΟΚΡΕΜΕΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό ολικού φθορίου που περιέχεται στις οδοντόκρεμες. Είναι κατάλληλη για περιεκτικότητες που δεν υπερβαίνουν το 0,25 %.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε φθόριο που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Το φθόριο του φθοριοπαράγωγου μετατρέπεται σε τριαιθυλοφθοροσιλάνιο (TEFS) με απευθείας αντίδραση με τριαιθυλοχλωροσιλάνιο (TECS) σε όξινο περιβάλλον, και, ταυτόχρονα, εκχυλίζεται με ξυλόλιο που περιέχει κυκλοεξάνιο σαν εσωτερικό πρότυπο. Το διάλυμα που κέρχεται εξετάζεται με αεριοχρωματογραφία.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Φθοριούχο νάτριο, ξηραμένο στους 120 °C μέχρι σταθερής μάζας.

4.2. Νερό διασποσταιγμένο ή ποιότητας ισοδυναμίας.

4.3. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ $d_4^{20} = 1,19$.

4.4. Κυκλοεξάνιο (CH).

4.5. Ξυλόλιο που δεν εμφανίζει κορυφές στο χρωματογράφημα πριν από την κορυφή του διαλύτη, όταν χρωματογραφείται κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τα δείγματα (6.1). Αν χρειάζεται καθαρίζεται με απεσταξη (5.8).

4.6. Τριαιθυλοχλωροσιλάνιο (TECS Merck ή ισοδύναμο).

4.7. Πρότυπα διαλύματα φθοροσίων

4.7.1. Πρότυπο διάλυμα 0,250 mg φθοριούχου ανά ml. Ζυγίζουμε ακριβώς 138,1 mg φθοριούχου νατρίου (4.1) και τα διαλύουμε σε νερό (4.2). Μεταφέρουμε ποσοτικά το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml (5.5). Συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με νερό (4.2) και αναμειγνύουμε.

4.7.2. Αραιωμένο πρότυπο διάλυμα (0,050 mg φθοριούχου ανά ml):

Μεταφέρουμε με τη βοήθεια σφαιρίων 20 ml από το διάλυμα (4.7.1) μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml (5.5). Συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με νερό (4.2) και αναμειγνύουμε.

4.8. Διάλυμα εσωτερικού προτύπου

Αναμειγνύουμε 1 ml κυκλοεξανίου (4.4) και 5 ml ξυλόλιου (4.5).

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

- 4.9. **Διάλυμα εσωτερικού προτύπου τριαιθυλοχλωροσίλάνιου**
Μεταφέρουμε με τη δοθήδεια σιφωνίου (5.7) 0,6 ml TECS (4.6) και 0,12 ml από το διάλυμα εσωτερικού προτύπου (4.8) μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml. Συμπληρώνουμε με ξυλόλιο (4.5) μέχρι της χαραγής και αναμειγνύουμε. Το διάλυμα παρασκευάζεται την ημέρα της χρήσεως.
- 4.10. Υπερχλωρικό οξύ 70 % (m/v).
- 4.11. Υπερχλωρικό οξύ 20 % (m/v) σε νερό (4.2).
5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
- 5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.
- 5.2. Αεριοχρωματογράφος εφοδιασμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.
- 5.3. Ομογενοποιητής Vortex ή ισοδύναμος.
- 5.4. Αναδευτήρας Buhler τύπου SMB₁ ή ισοδύναμος.
- 5.5. Ογκομετρικές φιάλες των 100 και 250 ml από πολυπροπυλένιο.
- 5.6. Σωλήνες φυγοκέντρησης των 20 ml από γυαλί με πάματα ελικοστά καλυμμένα από (εΠον Sovirel, τύπου 611-56 ή ισοδύναμο). Καθαρίζουμε τους σωλήνες και τα πάματα ως εξής: διυλίζουμε επί πολλές ώρες μέσα σε υπερχλωρικό οξύ (4.11), ξεπλένουμε πέντε φορές με νερό (4.2) και ξηραίνουμε στους 100 °C.
- 5.7. Σιφόνια ρυθμιζόμενα, κατάλληλα να παρέχουν όγκους 50 έως 200 ml με πλαστικό θύλακα μιας χρήσης.
- 5.8. Συσκευή ακούστης εφοδιασμένη με στήλη Schneider με τρία σφαιρίδια ή με μια ισοδύναμη στήλη Vigreux.
6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 6.1. **Ανάλυση του δείγματος**
- 6.1.1. Εκλύουμε σωληνάρια οδοντόκρεμας που δεν έχει ακόμη ανοιχτεί και τα ανοίγουμε. Μεταφέρουμε το σύνολο του περιεχομένου σε υποδοχή από πλαστικό, αναμειγνύουμε κροστικά και διατηρούμε κάτω από συνθήκες που εμποδίζουν την αλλοίωση.
- 6.1.2. Ζυγίζουμε προσεκτικά 150 mg (m) δείγματος μέσα σε σωλήνα φυγοκέντρησης (5.6), προσθέτουμε 5 ml νερό (4.2) και ομογενοποιούμε (5.3).
- 6.1.3. Προσθέτουμε 1 ml ξυλόλιου (4.5).
- 6.1.4. Προσθέτουμε στάγδην 5 ml υδροχλωρικού οξέος (4.3) και ομογενοποιούμε (5.3).
- 6.1.5. Προσθέτουμε με τη δοθήδεια σιφωνίου 0,5 ml από το διάλυμα εσωτερικού προτύπου τριαιθυλοχλωροσίλάνιου (4.9) μέσα στο σωλήνα φυγοκέντρησης (5.6).
- 6.1.6. Κλείνουμε το σωλήνα φυγοκέντρησης με τη δοθήδεια ελικοστά πάματος και αναμειγνύουμε προσεκτικά επί 45 λεπτά με τη δοθήδεια αναδευτήρα (5.4) ρυθμιζόμενου στις 150 ωθήσεις στο λεπτό.
- 6.1.7. Φυγοκεντρούμε επί 10 λεπτά με ταχύτητα τέτοια ώστε να πάρουμε ένα σαφή διαχωρισμό των φάσεων, αποσπασματίζουμε το σωλήνα, συλλέγουμε την οργανική φάση και ενίοτε από αυτή 3 μl μέσα στη στήλη του αεριοχρωματογράφου (5.2).
- Σημείωση:**
Χρειάζονται περίπου 20 λεπτά ώστε όλα τα συστατικά να έχουν εκλυστεί.
- 6.1.8. Επαναλαμβάνουμε την ένεση, υπολογίζουμε τη μέση σχέση της επιφάνειας των κορυφών (ATEFS/ACH) και διαβάζουμε πάνω στην καμπύλη βαθμονόμησης, (6.3.) την ποσότητα φθορίου που αντιστοιχεί σε mg (m_f).
- 6.1.9. Υπολογίζουμε την περιεκτικότητα σε ολικό φθόριο του δείγματος επί τούς εκατό κατά μόλις όπως υποδεικνύεται στο 7.
- 6.2. **Συνθήκες χρωματογραφίας**
- 6.2.1. Στήλη
Υλικό: Ανοξεϊδωτός χάλυδας
Μήκος: 180 cm
Διάμετρος εξωτερική: 3 mm
Πλήρωση: Gaschrom Q 80-100 mesh
Στάσιμη φάση: Έλαιο σιλικόνης DC-200 ή ισοδύναμο 20 %
Θερμοκρασίες:
στήλη: 70 °C
διάταξη εισόδου: 150°C
ανιχνευτής: 250 °C
Φέρον αέριο: Άζωτο
Παροχή φέροντος αερίου: 35 ml/min
Σταθεροποιούμε τη στήλη επί μία ολόκληρη νύκτα στους 100 °C, με παροχή φέροντος αερίου 25 ml/min αζώτου. Αυτή η εργασία επαναλαμβάνεται κάθε νύκτα.
Κάθε 4 ή 5 ενέσεις ξανασταθεροποιούμε τη στήλη με θέρμανση επί μισή ώρα στους 100 °C.
- 6.3. Καμπύλη βαθμονόμησης
- 6.3.1. Εισάγουμε με τη δοθήδεια σιφωνιά σε μια σειρά από 6 σωλήνες φυγοκέντρησης (5.6) 0, 1, 2, 3, 4, και 5 ml από το αραιωμένο πρότυπο διάλυμα φθορίου (4.7.2). Συμπληρώνουμε τον όγκο σε κάθε σωλήνα μέχρι 5 ml με νερό (4.2).

- 6.3.2. Συνεχίζουμε όπως στο σημείο 6.1.3 μέχρι το σημείο 6.4.6 περιλαμβανόμενο.
- 6.3.3. Ενίοτε 3ml από την οργανική φάση μέσα στη στήλη του αεριοχρωματογράφου (5.2).
- 6.3.4. Επαναλαμβάνουμε την ένεση, υπολογίζουμε το μέσο όρο της επιφάνειας των κορυφών (ATEFS/ACH).
- 6.3.5. Καταστρώνουμε μια καμπύλη βαθμονόμησης συσχετίζοντας τη μάζα φθορίου (mg) στα πρότυπα διαλύματα (6.3.1) με το μέσο όρο των επιφανειών των κορυφών ATEFS/ACH που μετρήθηκαν στο 6.3.4. Χαράσσεται καμπύλη βαθμονόμησης.
7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ
- Η συγκέντρωση ολικού φθορίου στο δείγμα, σε εκατοστιαίο ποσοστό μάζας, λαμβάνεται από τον παρακάτω τύπο:
- $$\% \text{ m/m F} = \frac{m_f}{m} \times 100$$
- όπου:
m : μάζα του δείγματος σε mg (6.1.2),
m_f: ποσότητα φθορίου που έχει ληφθεί από την πρότυπη καμπύλη σε mg (6.1.8).
8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)
- Για μια περιεκτικότητα σε φθόριο της τάξης των 0,15 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων κροσθισμένων πραγματοποιημένων στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,012%.
- XXI ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΎΔΑΡΓΥΡΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
- ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
- Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την ανίχνευση των οργανοϋδραργυρικών παραγώγων που χρησιμοποιούνται σαν συντηρητικά στα καλλυντικά για τα μάτια.
- Εφαρμόζεται στο αιθυλοϋδραργυρικό θειοσαλικυλικό νάτριο (thiomersal) καθώς και στον φαινυλικό υδράργυρο και τα άλατά του.

Α. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

1. ΑΡΧΗ
- Τα οργανοϋδραργυρικά παράγωγα σχηματίζουν σύμπλοκα με διθιζόνη. Έκπαι από εκχύλιση των συμπλόκων με τετραχλωράνθρακα, κροθαινοί σε χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας από silica gel. Οι κηλίδες των συμπλόκων διθιζόνης εμφανίζονται χρωματισμένες πορτοκαλίες.
2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ
- Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.
- 2.1. Θεικό οξύ 25 % (v/v).
- 2.2. Διάλυμα 0,8 mg διθιζόνης σε 100 ml τετραχλωράνθρακα (2.4).
- 2.3. Άζωτο.
- 2.4. Τετραχλωράνθρακας.
- 2.5. Διαλύτης ανάπτυξης: εξάνιο/ακετόνη 90:10 (v/v).
- 2.6. Πρότυπα διαλύματα 0,001 % σε νερό:
— αιθυλοϋδραργυρικό θειοσαλικυλικό νάτριο,
— χλωριούχος αιθυλοϋδράργυρος ή χλωριούχος μεθυλοϋδράργυρος,
— νιτρικός ή οξείκος φαινυλικός υδράργυρος,
— χλωριούχος ή οξείκος υδράργυρος.
- 2.7. Πλάκες από silica gel έτοιμες για χρήση (Merck 5721 ή ισοδύναμες).
- 2.8. Χλωριούχο νάτριο.
3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
- 3.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.
- 3.2. Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.
- 3.3. Ηθικός διαχωρισμός φάσεων.
4. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 4.1. **Εκχύλιση**
- 4.1.1. Σε σωλήνα φυγοκέντρησης, διαλύουμε με λειωτρίνη ένα γραμμάριο δείγματος σε 20 ml ακοσταγμένου νερού. Κατανέμουμε κατά το ανώτερο δυνατό θερμοκρασία στους 60 °C σε υδατόλουτρο. Προσθέτουμε 4 g χλωριούχο νάτριο (2.8), ανακινούμε και αφήνουμε να ψυχθεί.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

- 4.1.2. Φυγοκεντρούμε επί τουλάχιστον 20 λεπτά στις 4 500 στροφές στο λεπτό έτσι ώστε να διαχωρισθεί το μεγαλύτερο μέρος της στερεάς φάσης. Διηθεί σε διαχωριστική χοάνη και προσθέτουμε 0,25 ml από το διάλυμα θειικού οξέος (2.1).
- 4.1.3. Εγκυλίζουμε πολλές φορές με 2 ή 3 ml διαλύματος διηθεί (2.2) μέχρις ότου η τελευταία οργανική φάση παραμείνει πρόσιτη.
- 4.1.4. Διηθείμε με ηβδό διαχωρισμού φάσεων (3.3) κάθε οργανική φάση.
- 4.1.5. Εξατμίζουμε μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου (2.3).
- 4.1.6. Επαναδιαλύουμε με 0,5 ml τετραχλωράνθρακα (2.4). Αποθέτουμε αμέσως αυτό το διάλυμα όπως υποδεικνύεται στο 4.2.1.
- 4.2. Διαχωρισμός και ανίχνευση
- 4.2.1. Αποθέτουμε αμέσως πάνω στην πλάκα από silicone gel (2.7) 50 μl από το διάλυμα σε τετραχλωράνθρακα που πάρθηκε στο 4.1.6. Επεξεργαζόμαστε ταυτόχρονα, όπως υποδεικνύεται στο 4.1, 10 μl πρότυπου διαλύματος (2.6) και αποθέτουμε πάνω στην ίδια πλάκα 50 μl από τα διαλύματα που πάρθηκαν (4.1.6).
- 4.2.2. Τοποθετείται η πλάκα μέσα στο διαλύτη (2.5) και αναπτύσσεται μέχρι 15 cm. Τα οργανοδιαχωριστικά παράγωγα εμφανίζονται με μορφή έγχρωμων κηλίδων των οποίων ο χρωματισμός είναι σταθερός υπό την προκείμενη ότι θα καλυφθεί η πλάκα αμέσως μετά την εξέλιξη του διαλύτη.

Σε ενδεικτικές τιμές τα R_f που λαμβάνονται είναι:

| | R _f | Χρώμα |
|-------------------------------------|----------------|-----------|
| Thiomersal | 0,33 | πορτοκαλί |
| Χλωριούχος αιθυλοϋδράργυρος | 0,29 | πορτοκαλί |
| Χλωριούχος μεθυλοϋδράργυρος | 0,29 | πορτοκαλί |
| Φαινυλικός υδράργυρος και άλατά του | 0,21 | πορτοκαλί |
| Χλωριούχος υδράργυρος | 0,10 | πορτοκαλί |
| Οξείκος υδράργυρος | 0,10 | πορτοκαλί |
| Διήθηση | 0,09 | ροζ |

Β. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανοδιαχωριστικές ενώσεις, προσδιορίζεται με αυτή τη μέθοδο εκφεύγεται σε υδράργυρο επί τοις εκατό κατά μάζα (m/m).

2. ΑΡΧΗ

Η μέθοδος ουσιαστικά στον προσδιορισμό του ολικού υδράργυρου. Είναι λοιπόν απαραίτητο να έχουμε από πριν διαπιστώσει την ακριβή αναλογία ανάμεσα υδράργυρο και ταυτοποίησης την οργανοδιαχωριστική ουσία που περιέχεται μέσα στο δείγμα. Έπειτα από αυτή αναλογιστική, ο υδράργυρος που ελευθερώθηκε προσδιορίζεται με ατομική απορρόφηση χωρίς φλόγα.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

3.1. Πυκνό νιτρικό οξύ ($d_4^{20} = 1,41$).

3.2. Πυκνό θειικό οξύ ($d_4^{20} = 1,84$).

3.3. Νερό διασποσταγμένο.

3.4. Υπερμαγγανικό κάλιο: διάλυμα 7 % (m/v).

3.5. Υδροχλωρική υδροξυλαμίνη: διάλυμα 1,5 % (m/v).

3.6. Υπερθεϊκό κάλιο: διάλυμα 5 % (m/v).

3.7. Χλωριούχος δισθενής κασσίτερος: διάλυμα 10 % (m/v).

3.8. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ ($d_4^{20} = 1,18$).

3.9. Υαλοβάμβακα εμποτισμένο με χλωριούχο καλλάδιο (1% m/m).

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

4.2. Συσκευή για προσδιορισμό του υδράργυρου με ατομική απορρόφηση χωρίς φλόγα (τεχνική ψυχρού ατμού) και τα απαραίτητα υλικά σκεύη. Ελάχιστο μήκος κυψέλης μέτρησης 10 cm.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Λαμβάνονται όλες οι κατάλληλες προφυλάξεις για τον προσδιορισμό ιχνών υδράργυρου.

5.1. Αναργανοποίηση

- 5.1.1. Ζυγίζουμε ακριβώς 150 mg (m) περίπου δείγματος. Προστίθενται 10 ml νιτρικού οξέος (3.1) και αφήνουμε να χωνευτούν επί 3 ώρες στο υδατόλουτρο στους 55 °C σε ερμητικά κλεισμένη φιάλη αναδεδόντας τακτικά. Πραγματοποιούμε παράλληλα ένα λευκό προσδιορισμό.

- 5.1.2. Έπειτα από ψύξη, προσθέτουμε 10 ml θειικού οξέος (3.2) και επανατοποθετούμε 30 λεπτά σε υδατόλουτρο στους 55 °C.

- 5.1.3. Τοποθετούμε τη φιάλη σε παγόλουτρο και προσθέτουμε με προσοχή 20 ml νερού (3.3).

- 5.1.4. Προσθέτουμε ποσότητες των 2 ml από ένα διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου (3.4) μέχρις ότου το σύνολο παραμείνει χρωματισμένο. Επανατοποθετούμε για 15 λεπτά στο υδατόλουτρο στους 55 °C.

- 5.1.5. Προσθέτουμε 4 ml υπερθεϊκού καλίου (3.6) και συνεχίζουμε τη θέρμανση στο υδατόλουτρο στους 55 °C επί 30 λεπτά.

- 5.1.6. Ψύχουμε και μεταφέρουμε το περιεχόμενο της φιάλης σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Πλένουμε με 5 ml υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης (3.5), κατόπιν 4 φορές με 10 ml νερού (3.3). Το διάλυμα πρέπει να είναι πλήρως αποχρωματισμένο. Συμμετρώνουμε μέχρι της χαραγής με νερό (3.3).

5.2. Προσδιορισμός

- 5.2.1. Παραλαμβάνουμε 10 ml από το διάλυμα (5.1.6) στον υάλινο υποδοχείο που χρησιμοποιείται για προσδιορισμό του υδράργυρου με τη μέθοδο του ψυχρού ατμού (4.2). Αραιούμε με 100 ml νερό (3.3), κατόπιν με 5 ml θειικού οξέος (3.2) και 5 ml χλωριούχου δισθενούς κασσίτερου (3.7). Αναμειγνύουμε μετά από κάθε προσθήκη. Περιμένουμε 30 δευτερόλεπτα. Τα ιόντα Hg²⁺ αναγόνται σε μεταλλικό υδράργυρο. Πραγματοποιούμε τη μέτρηση. Έστω n ο αριθμός που σημειώθηκε.

- 5.2.2. Τοποθετούμε υαλοβάμβακα εμποτισμένο με χλωριούχο καλλάδιο (3.9) μεταξύ του δοχείου αναγνώσης και της κυψέλης μέτρησης του οργάνου (4.2). Επαναλαμβάνεται η εργασία που αναφέρεται στο σημείο 5.2.1. Αν n δεν είναι ίσο με 0, η αναργανοποίηση δεν είναι πλήρης και η ανάλυση πρέπει να επαναληφθεί.

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος, εκφρασμένη σε υδράργυρο επί τοις εκατό κατά μάζα, υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% \text{ Hg} = \frac{n}{m}$$

όπου:

n: η ποσότητα του υδράργυρου σε mg που διαβάστηκε πάνω στο όργανο,

m: η μάζα σε mg του δείγματος.

7. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

- 7.1. Για να βελτιωθεί η αναργανοποίηση μπορεί να χρειάζεται να προσθέτουμε προκαταβολικά σε μια διάλυση του δείγματος.

- 7.2. Σε περίπτωση που υποκευώμαστε προσρόφηση του υδράργυρου στο υδατόλουτρο θα ήταν απαραίτητο να προβούμε σε έναν προσδιορισμό με προσθήκη προτύπου.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητες σε υδράργυρο 0,007 %, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,00035 %.

XXII. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΛΥΚΩΝ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό των θειούχων στα καλλυντικά.

Η παρουσία θειολών ή άλλων αναγωγικών ουσιών (περιλαμβανομένων των θειολών) δεν δημιουργεί παρεμβολές στον προσδιορισμό.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειούχα προσδιορίζεται σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, εκφεύγεται σε θειό επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Με οξίνιση σχηματίζεται υδρόθειο που παρασύρεται από ρεύμα αζώτου, και κατόπιν δεσμεύεται με μορφή θειούχου καδμίου. Το τελευταίο, έπειτα από βήθηση και έκλυση, προσδιορίζεται ιωδομετρικά.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ ($d_4^{20} = 1,19$).

4.2. Τίτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N.

4.3. Διάλυμα ιωδίου 0,1 N.

4.4. Θειούχο νάτριο.

4.5. Οξείκο καδμίου.

4.6. Πυκνή αμμωνία ($d_4^{20} = 0,90$).

- 4.7. Αμμωνιακό διάλυμα οξείκου καδμίου: διαλύονται 10 g οξείκου καδμίου (4.5) σε 50 ml περίπου νερού, προστίθεται η αμμωνία (4.6) μέχρις επαναδιαλύσεως του υψώματος (περίπου 20 ml) και συμπληρώνουμε στα 100 ml με νερό.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

| | | | |
|--------|---|-------|--|
| 4.8. | Άζωτο. | 2 | ΑΡΧΗ |
| 4.9. | Διάλυμα αμμωνίας Μ. | | Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας σε πλάκα silica gel με φοροζόντα δεικνύει. Η ελεύθερη πρωτοταγής αμινομάδα ανιχνεύεται σε σχηματισμό ενός διαχρωμάτος στην πλάκα. |
| 5. | ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ | 3 | ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ |
| 5.1. | Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου. | 3.1 | Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας. |
| 5.2. | Σφαιρική φιάλη των 100 ml με τυποποιημένη διάταξη τριών λαμών με εσώκρομα. | 3.2 | Διαλύτης κυκλοξάνιο-ισοπροπανόλη-σταθεροποιημένα διχλωρομεθάνιο 48-64-9 (v/v/v) |
| 5.3. | Δύο κωνικές φιάλες των 150 ml με εσωματωμένους λαμούς εφοδιασμένες με διάταξη που περιλαμβάνει ένα εμβυθιζόμενο σωλήνα εισόδου και ένα πλευρικό σωλήνα εξόδου του διαβιβαζόμενου αερίου. | 3.3 | Διαλύτης αναπτύξεως: πετρελαϊκός αιθέρας (40-60°C)-βενζόλιο-ακετόνη-διάλυμα NH ₃ (τουλάχιστον 25% NH ₃): 35-35-35-1 (v/v/v/v). |
| 5.4. | Χωνί με μακρό μίσχο. | 3.4 | Διαλύτης εμφάνισης: α) 1,0 g νιτρώδες νάτριο σε 100 ml HCl 1 Μ, που παρασκευάζεται τη στιγμή της χρήσης μοσχοίσης β) 0,2 g νιτρώδης -2 σε 100 ml KOH 1 Μ |
| 6. | ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ | 3.5 | Πρότυπα διαλύματα 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκερινεστέρα, 0,050 g σε 100 ml διαλύτη 3.1, 4-αμινοβενζοϊκού αιθύλιου 0,050 g σε 100 ml διαλύτη 3.1 |
| 6.1. | Απελευθέρωση των βιοδίων | 4 | Πλάκες silica gel 60 F254, πάχους 0,25 mm διαστάσεων 20 x 20 cm |
| 6.1.1. | Εκλύουμε μια συσκευασία που δεν έχει ανοιχτεί. Ζυγίζουμε επακριβώς μέσα στη φιάλη (5.2) μια ποσότητα προϊόντος που να αντιστοιχεί το πολύ σε 30 mg βιοδίων ιόντων. Εισάγουμε 60 ml νερού και δύο σταγόνες υγρού αντιφωσφορικού. | 4.1 | ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ |
| 6.1.2. | Σε καθεμιά από τις κωνικές φιάλες (5.3) εισάγουμε 50 ml από το διάλυμα (4.7). | 4.2 | Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας |
| 6.1.3. | Προσαρμόζουμε στη φιάλη (5.2) μία χωνί, τον εμβυθιζόμενο σωλήνα εισόδου και το σωλήνα εξόδου του διαβιβαζόμενου αερίου (5.3). Συνδέουμε με τη βοήθεια σωλήνα από PVC το σωλήνα εξόδου με τις δύο κωνικές φιάλες τοποθετημένες εν σειρά (5.3). | 4.3 | Δοσιντής υπερήχων |
| | Σημείωση: | 4.3 | Φίλτρο millipore FH 0,5 μm η ισοδύναμο |
| | Ελέγχουμε τη στεγανότητα της συνδεσμολογίας κατά τον ακόλουθο τρόπο: με τις συνθήκες του πειράματος, αντικαθιστούμε το προϊόν προσδιορισμού με 10 ml ενός διαλύματος βιοδίων, παρασκευασμένου από 4.4 και που περιέχει X mg βιοδίων (προσδιορισμένου ισομετρικά). Έστω Y ο αριθμός των mg βιοδίων που δρέθηκε στο τέλος της διαδικασίας. Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο ποσοτήτων X και Y δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 3 %. | 4.3 | ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ |
| 6.1.4. | Διαθιόζουμε το άζωτο (4.8) με μια πυρική δόο φυσαλλίδων το δευτερόλεπτο επί 15 λεπτά για να εκδιώξουμε τον αέρα που περιέχεται στη φιάλη (5.2). | 5.1 | Παρασκευή δειγματος |
| 6.1.5. | Θερμαίνουμε τη φιάλη στους 85 °C ± 5 °C. | 5.2 | Ζυγίζονται 1,5 g του προς ανάλυση προϊόντος σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml με εσωματωμένο πώμα και που πληνώνεται μέχρι τη χαραγή με το διαλύτη 3.1. Πωματίζεται η φιάλη και αφήνεται επί μία ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε δονητή υπερήχων (4.2). Διαθείται από φίλτρο millipore FH 0,5 και το διήθημα χρησιμοποιείται για τη χρωματογραφία |
| 6.1.6. | Σταματάμε την παροχή αζώτου και χύνουμε στάγδην 40 ml υδροχλωρικού οξέος (4.1). | 5.2 | Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας |
| 6.1.7. | Αποκαθιστούμε το ρεύμα αζώτου (4.8) όταν ολοκληρωθεί σχεδόν η ποσότητα του οξέος έχει μεταφερθεί, αφήνοντας μέσα στη χωνί έναν ελαχίστο το υγρό διαλύτη για να αποφευχθούν ακατέλεστες υδρόβιες. | 5.3 | Τοποθετούνται 10 ml διηθήματος (5.1) και 10 ml από καθεμία των προτύπων διαλυμάτων (3.4) στην πλάκα (3.5). |
| 6.1.8. | Σταματάμε τη θέρμανση έπειτα από 30 λεπτά και αφήνουμε να ψυχθεί η φιάλη (5.2) συνεχίζοντας τη διαβίωση του ρεύματος αζώτου (4.8) τουλάχιστον επί 1 ώρα και 30 λεπτά. | 5.3.1 | Αναπτύσσεται το χρωματογράφημα μέχρι ύψος 15 cm σε δάπεδο κεκλιμένο με άκρο (3.2). Σημειώνεται η πλάκα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος |
| 6.2. | Τιτλοδότηση | 5.3.2 | Εμφάνιση |
| 6.2.1. | Διηθείμε το βιοδίο κάθιστο στο χωνί με το μακρό μίσχο (5.4). | 5.3.2 | Η πλάκα παρατηρείται σε υπεριώδες φως στο 254 nm |
| 6.2.2. | Εκκλύουμε τις κωνικές φιάλες (5.3) πρώτα με ένα διάλυμα αμμωνίας Μ (4.9) και το φέρουμε επί του ηθμού, ξεπλένουμε κατόπιν με νερό και χρησιμοποιούμε αυτό το νερό για να πλύνουμε το ίζημα που κατακρατήθηκε πάνω στον ηθμό. | 5.3.2 | Η τελική εγρή πλάκα ψεκάζεται με το διάλυμα 3.3 (στην περίπτωση α) |
| 6.2.3. | Ολοκληρώνουμε το πλύσιμο του ιζήματος με 100 ml νερού. | | Αφήνεται να ξηραθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί ένα λεπτό και αμέσως ψεκάζεται με διάλυμα 3.3 (στοιχείο β) |
| 6.2.4. | Τοποθετούμε τον χάρτινο ηθμό μέσα στην πρώτη κωνική φιάλη που κατακράτησε το ίζημα. Προσθέτουμε 25 ml από το διάλυμα ωδίου 0,1 N (4.3), κερπίζου 20 ml υδροχλωρικού οξέος (4.1) και 50 ml νερού. | | Η πλάκα ξηραίνεται σε κλίβανο στους 60 °C. Οι κηλίδες εμφανίζονται πορτοκαλοχρωμασ με τις ακόλουθες τιμές Rf: 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκερινεστέρα, 0,07 4-αμινοβενζοϊκού αιθύλιου 0,55 |
| 6.2.5. | Προσδιορίζουμε την περιεκτικότητα ωδίου με το τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N (4.2). Έστω n ₂ ο αριθμός των ml που καταναλώθηκαν. | | |
| 7. | ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ | | |
| | Η περιεκτικότητα του δείγματος εκφερομένη σε θείο επί τριών εκατό κατά μέγιστο υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου που ακολουθεί: | | |
| | $\% S \text{ (m/m)} = \frac{(n_1 X_1 - n_2 X_2) \cdot 32}{20 m}$ | | |
| | όπου: | | |
| | n ₁ : αριθμός ml του τιτλοδοτημένου διαλύματος ωδίου που καταναλώθηκαν (4.3). | | |
| | X ₁ : τίτλος αυτού του διαλύματος. | | |
| | n ₂ : αριθμός ml του τιτλοδοτημένου διαλύματος θειοθειικού νατρίου (4.2). | | |
| | X ₂ : τίτλος αυτού του διαλύματος. | | |
| | m: μέγεθος του δείγματος (6.1.1) εκφερομένη σε g. | | |
| 8. | ΕΠΙΛΑΛΛΗΜΟΤΗΤΑ (1) | | |
| | Για περιεκτικότητα σε θείο επί της τάξης του 2% (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,2%. | | |

ΧΗΜΙΚΟΙ ΠΟΙΟΤΙΚΟΙ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ 4-ΑΜΙΝΟΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΓΛΥΚΕΡΙΝΕΣΤΕΡΑ Α ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό του 4-αμινοβενζοϊκού γλυκερινεστέρα ή 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκερινεστέρα. Μπορεί επίσης να πιστοποιηθεί η θιάρση του 4-αμινοβενζοϊκού αιθύλιου (βενζοϊκή INN) που μπορεί να ανιχνεύσει σαν πρόσμειξη.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

| Πρότυπο Δείγμα | 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκερινεστέρα | | 4-αμινοβενζοϊκού αιθύλιου | | 4-αμινοβενζοϊκού αιθύλιου | |
|-------------------|--|-------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | mg/ml | μg/ml | mg/ml | μg/ml | mg/ml | μg/ml |
| I | 4 | 8 | 2 | 8 | 10 | 50 |
| II | 6 | 6 | 3 | 12 | 10 | 50 |
| III | 6 | 24 | 4 | 16 | 10 | 50 |
| IV | 12 | 20 | 5 | 24 | 10 | 50 |

Οι τιμές που δίνονται ενδεικτικά και αντιστοιχούν στις τιμές της μεθόδου που αναφέρεται στην 4.12 και 4.13. Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου και τη μέθοδο που αναφέρεται στην 4.12 και 4.13.

| | |
|-------|---|
| 4.15 | Διάλυμα Carrez I 26,5 g ορθοφωσφορικού καλίου (4.5) διαλύονται σε απεσταγμένο νερό σε σκευάσματα με όγκο στα 250 ml |
| 4.16 | Διάλυμα Carrez II 54,9 g οξικού ψευδαργύρου (4.3) και 7,5 ml οξικού οξέος (4.4) διαλύονται σε νερό και κληρώνεται ο όγκος στα 250 ml |
| 4.17 | Lichrosorb R-18 ή ισοδύναμο των 5 μm |
| 5 | ΕΞΟΠΑΙΣΜΟΣ |
| 5.1 | Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός |
| 5.2 | Σκευχή υψηλής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης με συνεχεντή υπερυπόδοις ακτινοβολίας μεταλλίου μήκους κύματος και θερμοστάστη ρυθμιζόμενα στους 45 °C |
| 5.3 | Στήλη από αναζείδωτο χάλυβα μήκους 250 mm, εσωτερική διάμετρος 4,6 mm, υλικό κληρώσεως Lichrosorb RP-18 (4.17). |
| 5.4 | Λουτρό υπερήχων |
| 6 | ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ |
| 6.1 | Προετοιμασία δείγματος |
| 6.1.1 | Περίπου 1 g δείγματος ζυγίζεται εκακρίβως σε κοτήρι των 100 ml και προσθέτονται 10 ml μεθανόλης (4.1) |
| 6.1.2 | Τοποθετείται το κοτήρι σε λουτρό υπερήχων (5.4) επί 20 λεπτά προς σχηματισμό εναιωρήματος. Το εναιώρημα που επιτυγχάνεται με αυτό τον τρόπο μεταφέρεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml με τη βοήθεια 75 ml διαλύτης εκλούσεως (4.10). Προσθέτονται διαδοχικά 1 ml διαλύματος Carrez I (4.15) και 1 ml διαλύματος Carrez II (4.16) και αναμειγνύεται μετά από κάθε προσθήκη. Συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή με διαλύτη εκλούσεως (4.10), αναμειγνύεται πάλι και διηθείται από χάρτινη πυκνωτή ηδμή |
| 6.1.3 | 3 ml του διηθήματος 6.1.2 και 5 ml του διαλύματος εσωτερικού προτύπου (4.13) φέρονται σε σφαιρικό ογκομετρική φιάλη των 50 ml, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με διαλύτη εκλούσεως (4.10), αναμειγνύεται. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για τη χρωματογραφική ανάλυση που περιγράφεται στην παράγραφο 6.2 |
| 6.2 | Χρωματογραφία |
| 6.2.1 | Ρυθμίζεται η ταχύτητα ροής της κινητικής φάσης (4.10) στα 1,2 ml/min και ταλοθετείται η στήλη σε θερμοκρασία 45 °C |
| 6.2.2 | Τοποθετείται ο ανιχνευτής (5.2) στα 274 nm |
| 6.2.3 | Με μικροσύριγγα ενίενται 20 μl του διαλύματος (6.1.3) στο χρωματογράφο και μετράται τα εμβαδόν των κορυφών |
| 6.3 | Καμπύλη αναφοράς |
| 6.3.1 | Ενίενται 20 μl από καθένα από τα πρότυκα διαλύματα (4.14) και μετράται τα εμβαδόν των κορυφών |
| 6.3.2 | Για κάθε συγκέντρωση υπολογίζεται η σχέση μεταξύ των εμβαδών των κορυφών των 4-αμινοδενζονικού α-μονο-γλυκερινεστέρων και εκείνων του εσωτερικού προτύπου. Οι σχέσεις αυτές σημειώνονται στον άξονα των Y και οι σχέσεις των αντιστοιχών μαζών στον άξονα των X |
| 6.3.3 | Γίνεται το ίδιο και για το 4-αμινοδενζονικό αιθώλιο |
| 7 | ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ |
| 7.1 | Από την καμπύλη αναφοράς 6.3 ευρίσκεται η σχέση των μαζών (R _p , R _p) που αντιστοιχεί στη σχέση των εμβαδών των κορυφών που υπολογίστηκαν στο 6.2.3, όπου R _p = μάζα 4-αμινοδενζονικού α-μονογλυκερινεστέρων/μάζα 4-υδροξυδενζονικού αιθωλίου R _p = μάζα 4-αμινοδενζονικού αιθωλίου/μάζα 4-υδροξυδενζονικού αιθωλίου. |
| 7.2 | Από την ευρεθείσα σχέση των μαζών υπολογίζεται η εκατοστιαία περιεκτικότητα (% m/m) του 4-αμινοδενζονικού α-μονογλυκερινεστέρων και του 4-αμινοδενζονικού αιθωλίου με τους παρακάτω τύπους $g\% \text{ (m/m)} \text{ 4-αμινοδενζονικός α-μονογλυκερινεστέρων} = R_p \times \frac{q}{p}$ $g\% \text{ (m/m)} \text{ 4-αμινοδενζονικό αιθώλιο} = R_p \times \frac{q}{p}$ όπου q = η ποσότητα του 4-υδροξυδενζονικού αιθωλίου (εσωτερικό πρότυπο) σε mg που ζυγίστηκε στο 4.13 p = ποσότητα δείγματος σε g που ζυγίστηκε στο 6.1.1 |
| 8 | ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*) |
| 8.1 | Για περιεκτικότητα 4-αμινοδενζονικού α-μονογλυκερινεστέρων 5 % (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που έγιναν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,25 % |
| 8.2 | Για περιεκτικότητα 4-αμινοδενζονικού αιθωλίου 1 % (m/m) η διαφορά των αποτελεσμάτων μεταξύ δύο παραλλήλων προσδιορισμών που έγιναν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,10 % |
| 9 | ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ |
| 9.1 | Πριν γίνει ο προσδιορισμός ελέγχεται εάν το δείγμα περιέχει ουσίες που ενδέχεται να συμπεριφέρονται με την κορυφή του εσωτερικού προτύπου (4-αμινοδενζονικού αιθωλίου) στο χρωματογράφημα |
| 9.2 | Για τον έλεγχο της απουσίας παρεμβάσεων επαναλαμβάνεται ο προσδιορισμός, μεταβαλλώντας την αναλογία της μεθανόλης στην κινητή φάση κατά 10 % |

ΧΧΙΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΟΒΟΥΤΑΝΟΛΗΣ

| | |
|-----|---|
| 1 | ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ |
| | Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό της χλωροβουτανόλης σε συγκέντρωση μέχρι 0,5 % (m/m) σε όλα τα καλλυντικά προϊόντα εκτός των αεροζόλ. |
| 2 | ΟΡΙΣΜΟΣ |
| | Η περιεκτικότητα του δείγματος σε χλωροβουτανόλη που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα (% m/m). |
| 3 | ΑΡΧΗ |
| | Ο προσδιορισμός γίνεται με τη μέθοδο της αερίου χρωματογραφίας μετά κατάλληλη κατεργασία του προς ανάλυση προϊόντος και χρησιμοποίηση της 2,2,2-τριχλωροαιθανόλης ως εσωτερικού προτύπου. |
| 4 | ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ |
| | Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας. |
| 4.1 | Χλωροβουτανόλη (1,1,1-τριχλωρο-2-μεθυλοπροπανόλη-2). |
| 4.2 | 2,2,2-τριχλωροαιθανόλη |
| 4.3 | Απόλυτη αιθανόλη. |

4.4

Πρότυπο διάλυμα χλωροβουτανόλης: 0,025 g σε 100 ml αιθανόλη (4.3) (m/v).

4.5

Πρότυπο διάλυμα 2,2,2-τριχλωροαιθανόλης: 0,004 g σε 100 ml αιθανόλη (4.3) (m/v)

5

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1

Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός.

5.2

Σκευχή αερίου χρωματογραφίας με ανιχνευτή ηλεκτρονίων 63 Ni.

6

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1

Προετοιμασία του δείγματος

0,1 έως 0,3 g δείγματος ζυγίζονται με ακρίβεια και φέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Διαλύονται σε αιθανόλη (4.3), προστίθεται 1 ml του διαλύματος εσωτερικού προτύπου (4.5) και συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή με αιθανόλη (4.3).

6.2

Συνθήκες της αερίου χρωματογραφίας

6.2.1Οι συνθήκες εργασίας πρέπει να είναι τέτοιες ώστε ο βαθμός διαχωρισμού R της ατήλης να είναι ίσος ή μεγαλύτερος του 1,5
$$R = 2 \frac{d'R_2 - d'R_1}{W_1 + W_2}$$
όπου
R₁, R₂ = οι χρόνοι κατακρατήσεως σε min για 2 συνεχόμενες κορυφές
W₁, W₂ = το εύρος των αντιστοιχών κορυφών στο μέσο του ύψους εκφεραμένου σε mm
d' = η ταχύτητα του χαρτί σε mm/min

6.2.2Το αποτέλεσμα αυτό λαμβάνεται υπό τις ακόλουθες συνθήκες εργασίας

| Στήλη | I | II |
|---------------------|--|---|
| Υλικό | γυαλί | αναζείδωτος χάλυβας |
| Μήκος | 1,80 m | 3 m |
| Εσωτερική διάμετρος | 3 mm | 3 mm |
| Υλικό κληρώσεως | 10 % carbonox 20 M TPA επί Gas-chrom Q 80-100 mesh | 5 % OV 17 επί chromosorb WAW DMCS 80 έως 100 mesh |
| Προετοιμασία | 2 έως 3 ημέρες στους 190 °C | --- |
| Θερμοκρασίες | | |
| — σημείο εκχύσεως | 200 °C | 150 °C |
| — στήλη | 150 °C | 100 °C |
| — ανιχνευτής | 200 °C | 150 °C |
| Φέρον αέριο | άζωτο | αργό-μεθάνιο (95/5 v/v) |
| Ταχύτητα ροής | 35 ml/min | 32 ml/min |

6.3

Καμπύλη αναφοράς

Σε πέντε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml φέρεται 1 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (4.5) και 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 και 0,60 ml του διαλύματος 4.4 αντίστοιχα, συμπληρώνονται οι φιάλες μέχρι τη χαραγή με αιθανόλη (4.3) και αναμειγνύονται.

Εγχύεται 1 μl από τα καθένα από τα πιο πάνω διαλύματα στο χρωματογράφο με τις συνθήκες εργασίας που περιγράφονται στο σημείο 6.2.2 και χαράσσεται η καμπύλη αναφοράς τοποθετώντας στον άξονα των X τη σχέση των μαζών χλωροβουτανόλης/2,2,2-τριχλωροαιθανόλης και στον άξονα των Y τη σχέση των αντιστοιχών εμβαδών των κορυφών.

6.4

Εγχύεται 1 μl από το διάλυμα που έχει ληφθεί στο σημείο 6.1 και τηρούνται οι συνθήκες που περιγράφονται στο σημείο 6.2.2

7

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

7.1

Από την καμπύλη αναφοράς (6.3) υπολογίζεται η ποσότητα α, που εκφράζεται σε μg χλωροβουτανόλης στο διάλυμα 6.1

7.2

Η περιεκτικότητα της χλωροβουτανόλης στο δείγμα % m/m υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:
$$\% \text{ χλωροβουτανόλη (m/m)} = \frac{a \times 10^2}{p \times 10^2} = \frac{a}{p \times 10^2}$$

8

ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*)

Για περιεκτικότητα σε χλωροβουτανόλη 0,5 % (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,01 %

Παρατήρηση
Αν το αποτέλεσμα είναι ίσο με ή υπερβαίνει την ανωτάτη επιτρεπτή συγκέντρωση (4.1) πρέπει να αναζητηθεί ενδεχόμενη παρουσία παρεμβάσεων

ΧΧΥ

ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΙΝΗΣ

Α. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της κινίνης σε συμπυκνωμένα και λιπαρά μείγματα

2

ΑΡΧΗ

Η κινίνη ανιχνεύεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας σε πλακό silicagel από τον κινανόνο φθορισμό που παρουσιάζει σε όξινες συνθήκες στα 360 nm

Για επιβεβαίωση ο φθορισμός σε 360 nm ελέγχεται με αμετάλλωτο και μεταλλωμένο με αμμωνία, αρμόνιστο, εμφανίζεται κίτρινος φθορισμός

3

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας

3.1Πλάκες silicagel χωρίς δείκτη φθορισμού, πάχους 0,15 mm και διαστάσεων 20 x 20 cm

3.2Διαλύτης αναπτύξεως: τολουόλιο/διαιθυλαιθέρας/δichλωρομεθάνιο/διαιθυλαιθέρας 20:20:20:8 (v/v/v/v)

3.3Μεθανόλη

3.4Θειικό οξύ 96 % ($d_{20}^{20} = 1,84$)

3.5Διαιθυλαιθέρας

3.6Αντιδραστήριο εμφάνισης: 5 ml θειικού οξέος (3.4) προστίθενται προσεκτικά σε 95 ml διαιθυλαιθέρα (3.5) υπο ψύξη.

3.7Βρώμιο

3.8Διάλυμα αμμωνίας 28 % ($d_{20}^{20} = 0,90$)

3.9Άνυδρη κινίνη

3.10Πρότυπο διάλυμα: ζυγίζονται εκακρίβως περίπου 100 mg άνυδρης κινίνης (3.9) και διαλύονται με μεθανόλη μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml.

4

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1

Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

(*) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725

(*) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725

- 4.2 Λουτρό υπερήχων
- 4.3 Φίλτρο millipore FH 0,5 μm ή αντίστοιχα με κατάλληλη συσκευή διηθήσεως
5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 5.1 Προετοιμασία του δείγματος
- Ζυγίζεται επακριβώς ποσότητα καλλυντικού προϊόντος που ενδέχεται να περιέχει περίπου 100 mg κινίνης φέρεται μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, διαλύεται και συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή με μεθανόλη (3.2) Πλαστικοποιείται και συσκευάζεται υπερήχων (4.2) για μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Διηθείται με φίλτρο (4.3) και το διήθημα χρησιμοποιείται για τη χρωματογραφία
- 5.2 Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας
- Τοποθετούνται στην πλάκα silica gel (3.1) 1 μl προτύπου διαλύματος (3.10) και 1 μl διαλύματος δείγματος (5.1). Αναπτύσσεται το χρωματογράφημα σε απόσταση 15 cm με διαλύτη 3.2 σε θάλαμα κεκορεσμένο με το διαλύτη (3.2)
- 5.3 Εμφάνιση
- 5.3.1 Ξηραίνεται η πλάκα σε θερμοκρασία δωματίου
- 5.3.2 Ψεκάζεται με αντιδραστήριο 3.6
- 5.3.3 Η πλάκα ξηραίνεται επί μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου
- 5.3.4 Παρατηρείται σε υπεριώδες φως μήκους κύματος 260 nm Η κίνηση εμφανίζεται ως φθορίζουσα έντονη κωνική κηλίδα
- Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι τιμές R_f των κυριότερων αλκαλικών συγγενών της κινίνης, όταν αναπτύσσονται με το διαλύτη 3.2
- | Αλκαλοειδή | R _f |
|--------------|----------------|
| Κίνινη | 0,20 |
| Κινιδίνη | 0,29 |
| Κιγγονίνη | 0,33 |
| Κιγγονιδίνη | 0,37 |
| Υδροκινιδίνη | 0,17 |
- 5.3.5 Για επιβεβαίωση της παρουσίας της κινίνης, η πλάκα εκτίθεται σε ατμούς θραυμίου (3.7) για μία περίπου ώρα με αποτέλεσμα την εμφάνισή του φθορισμού. Όταν η ίδια πλάκα εκτεθεί σε ατμούς αμμωνίας (3.8) οι κηλίδες επανεμφανίζονται με καστανό χρώμα. Τέλος, όταν η πλάκα ξαναεξετάσεται στο υπεριώδες φως στα 260 nm εμφανίζεται κατινιστός φθορισμός
- Όριο ανιχνεύσεως 0,1 μg κινίνης

B. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
- Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον ποσοτικό προσδιορισμό της κινίνης στα σαμπουάν και στις λουσινές μαλλιών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό μέγιστης συγκέντρωσης 0,5 % (m/m) στα σαμπουάν και 0,2 % (m/m) στις λουσινές μαλλιών.
2. ΟΡΙΣΜΟΣ
- Η περιεκτικότητα του δείγματος σε κινίνη που προσδιορίζεται με αυτή τη μέθοδο εκφράζεται επί τοις % κατά μάζα (% m/m).
3. ΑΡΧΗ
- Μετά από κατάλληλη κατεργασία του προς ανάλυση προϊόντος, ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται με υψηλή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC).
4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ
- Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας και κατάλληλα για HPLC.
- 4.1 Ακετονιτρίλιο
- 4.2 Δισόξιο φωσφορικό κάλιο KH₂PO₄
- 4.3 Ορθοφωσφορικό οξύ 85 % ($d_{20}^{20} = 1,7$)
- 4.4 Βρωμιούχο τετραμεθυλαμμώνιο
- 4.5 Άνυδρος κινίνη
- 4.6 Μεθανόλη
- 4.7 Διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος 0,1 M διαλύονται 11,53 g ορθοφωσφορικού οξέος (4.3) σε 1 000 ml ακεταγμένου νερού μέσα σε ογκομετρική φιάλη.
- 4.8 Διάλυμα δισοξίου φωσφορικού καλίου 0,1 M διαλύονται 13,6 g δισοξίου φωσφορικού καλίου (4.2) σε 1 000 ml ακεταγμένου νερού μέσα σε ογκομετρική φιάλη.
- 4.9 Διάλυμα βρωμιούχου τετραμεθυλαμμωνίου διαλύονται 15,40 g βρωμιούχου τετραμεθυλαμμωνίου (4.4) σε 1 000 ml ακεταγμένου νερού μέσα σε ογκομετρική φιάλη.
- 4.10 Διαλύτης εκλούσεως: ορθοφωσφορικό οξύ 0,1 M (4.7)-δισόξιο φωσφορικό κάλιο 0,1 M (4.8)-βρωμιούχο τετραμεθυλαμμώνιο 0,1 M (4.9)-νερό για HPLC-ακετονιτρίλιο (4.1) 10:50:100:340:90 (v/v/v/v/v). Η σύνθεση της κινητής φάσεως μπορεί να αλλάξει με σκοπό να πετύχουμε βαθμό διαχωρισμού R_z ≥ 1,5

$$R = 2 \frac{d'R_1 - d'R_2}{W_1 + W_2}$$

όπου:

R₁ και R₂ = οι χρόνοι κατακρατήσεως εκφρασμένοι σε λεπτά για δύο συνεχόμενες κορυφέςW₁ και W₂ = το εύρος κορυφών στο μέσο του υψους εκφυλισμένο σε mm

d' = η ταχύτητα του χρωματικού σε mm/min

- 4.11 Silica κατεργασμένη με octadecylsilane, 10 μm.
- 4.12 Διαλύματα προτύπων: ζυγίζονται απεκριβώς περίπου 5, 10, 15 και 20 mg κινίνης (4.5) σε μια σειρά ογκομετρικών φιαλών των 100 ml. Συμπληρώνονται μέχρι τη χαραγή με μεθανόλη (4.6) και ανακινείται το περιεχόμενο των φιαλών μέχρι διαλύσεως της κινίνης. Διηθείται το κείμενο από τα πιο πάνω δείγματα από φίλτρο (5.5) των 0,5 μm
5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
- 5.1 Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός
- 5.2 Λευκό υπερήχων
- 5.3 Συσκευή υψηλής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης με ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας μεταβαλλόμενου μήκους κύματος
- 5.4 Στήλη από ανοξείδωτο χάλυδα μήκους 25 cm, εσωτερική διάμετρος: 4,6 mm, υλικό πληρώσεως silica κατεργασμένη με octadecylsilane (4.11).
- 5.5 Φίλτρο millipore FH 0,5 μm ή αντίστοιχα με κατάλληλη συσκευή διηθήσεως
6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 6.1 Προετοιμασία του δείγματος
- Ζυγίζεται επακριβώς ποσότητα καλλυντικού προϊόντος που ενδέχεται να περιέχει περίπου 100 mg κινίνης φέρεται μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Προστίθενται 20 ml μεθανόλης (4.6) και τυπικά γίνεται η φιάλη με λευκό υπερήχων (5.2) επί 20 λεπτά. Συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή με μεθανόλη (4.6). Ανακινείται το διάλυμα και διηθείται με ποσότητα με το φίλτρο (5.5)
- 6.2 Συνθήκες χρωματογραφίας
- Ταχύτητα κίνησης φάσης (4.10): 1,0 ml/min
- Ανιχνευτής: 332 nm
- Ενέμενος όγκος: 10,0 μl του διηθημένου διαλύματος (6.1)
- Μέτρηση του εμβαδού των κορυφών.
- 6.3. Καμπίλη αναφοράς
- Ενέται, τουλάχιστον τρεις φορές, 10 μl από το καθένα από τα διαλύματα προτύπων (4.12), μετράται το ύψος των κορυφών και υπολογίζεται ο μέσος όρος των εμβαδών για κάθε συγκέντρωση. Χωρίζεται η καμπίλη αναφοράς.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ
- 7.1. Από την καμπίλη αναφοράς (6.3) προσδιορίζεται η ποσότητα της ανόδου κινίνης, εκφραζόμενη σε μg, που περιέχεται στον όγκο που ενέθηκε.
- 7.2. Η συγκέντρωση της ανόδου κινίνης στο δείγμα, εκφραζόμενη επί τοις εκατό κατά μάζα, ευρίσκεται από τον ακόλουθο τύπο:
- $$\% \text{ (m/m) ανόδου κινίνης} = \frac{B}{A}$$
- όπου:
- B = η ποσότητα σε μg ανόδου κινίνης που περιέχεται σε 10 μl του διηθημένου διαλύματος (6.1).
- A = η μάζα του δείγματος (6.1) σε g
8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (%)
- Για περιεκτικότητα ανόδου κινίνης της τάξεως του 0,5 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,02 %
- Για περιεκτικότητα ανόδου κινίνης της τάξεως του 0,2 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,01 %

ΧΩ/Υ ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΘΕΙΩΔΩΝ ΚΑΙ ΟΞΙΝΩΝ ΘΕΙΩΔΩΝ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ανόργανων θειωδών και οξινών θειωδών στα καλλυντικά προϊόντα. Είναι κατάλληλη μόνο για προϊόντα που έχουν υδατική ή αλκοολική οσμή και για συγκέντρωση μέχρι 0,2 % εκφραζόμενη σε διοξείδιο του θείου.

Α. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΡΧΗ
- Το δείγμα θερμαίνεται με υδροχλωρικό οξύ και το υπερπυκνωμένο διοξείδιο του θείου ανιχνεύεται από την οσμή του ή από τη δράση του πάνω σε δείκτη χάρτιν.
2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ
- Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.
- 2.1. Υδροχλωρικό οξύ (4 M)
- 2.2. Αμυλο-ιωδικός χάρτης ή άλλος κατάλληλος χάρτης δείκτης
3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
- 3.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός
- 3.2. Εφαμική φιάλη (25 ml) εφοδιασμένη με μικρό κάδο ψεκασμού
4. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 4.1. Ποσότητα δείγματος 2,5 g περίπου τυπώνεται στη φιάλη (3.2) με 10 ml υδροχλωρικό οξύ (2.1)
- 4.2. Ανακινείται και θερμαίνεται μέχρι βρασμού
- 4.3. Γίνεται έλεγχος της έκλυσης του διοξειδίου του θείου από την οσμή ή με το δείκτη χάρτιν (2.2)

B. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΟΡΙΣΜΟΣ
- Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειωδή ή οξινά θειώδη που προσδιορίζεται με αυτή τη μέθοδο εκφράζεται ως διοξείδιο του θείου επί τοις εκατό κατά μάζα.
2. ΑΡΧΗ
- Το δείγμα οξινίζεται και το απελευθερούμενο διοξείδιο του θείου αποσπάται σε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το θειικό οξύ που σχηματίζεται ογκομετρείται με τιτλοποιημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.
3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ
- Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.
- 3.1. Υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,2 % (m/v). Παροσκευάζεται την ημέρα της χρησιμοποίησης.
- 3.2. Ορθοφωσφορικό οξύ ($d_{20}^{20} = 1,7$).
- 3.3. Μεθανόλη.
- 3.4. Τιτλοποιημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (0,01 M)
- 3.5. Άζωτο
- 3.6. Δείκτης: μείγμα 1:1 (v/v) ερυθρού του μεθυλίου (0,03 % m/v σε αιθανόλη) και κισνού του μεθυλενίου (0,05 % m/v σε αιθανόλη).
- Το διάλυμα διηθείται.
4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
- 4.1. Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός
- 4.2. Συσκευή αποστάξεως (δείτε σχήμα)
5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 5.1. Ποσότητα δείγματος 2,5 g περίπου ζυγίζεται επακριβώς και εισάγεται στη συσκευή απόσταξης A (δείτε σχήμα).
- 5.2. Προστίθενται 60 ml νερού και 50 ml μεθανόλης (3.3) και αναμειγνύονται.
- 5.3. 10 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (3.1), 60 ml νερού και μερικές σταγόνες δείκτη (3.6) τοποθετούνται στον υποδοχέα της απόσταξης O (δείτε σχήμα). Προστίθενται μερικές σταγόνες υδροξειδίου του νατρίου (3.4) μέχρις ότου ο δείκτης γίνει πράσινος.
- 5.4. Επαναλαμβάνονται τα 5.3 στην κλιντρίδα ασφαλείας E (δείτε σχήμα).
- 5.5. Συνδέεται η συσκευή και ρυθμίζεται η ροή του αζώτου (3.5) σε περίπου 60 φυσαλίδες το λεπτό
- 5.6. Χίνονται 15 ml ορθοφωσφορικού οξέος (3.2) από τη χροάνη μέσα στη φιάλη απόσταξης A.
- 5.7. Θερμαίνεται ισχυρά μέχρι βρασμού και μετά αφήνεται σε ήπιον βρασμό επί 30 λεπτά συνολικά.
- 5.8. Αποσπώνεται ο υποδοχέας απόσταξης O. Εκκλύνεται ο αλκίνας. Ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (3.4) μέχρις ότου ο δείκτης (3.6) γίνει πράσινος.
6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ
- Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειωδή ή οξινά θειώδη επί τοις εκατό κατά μάζα υπολογίζεται από τον τύπο:
- $$\% \text{ m/m διοξειδίου του θείου} = \frac{3,2 \cdot M}{m}$$
- όπου:
- M = μοριακή συγκέντρωση του διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (3.4).
- m = όγκος (σε ml) υδροξειδίου του νατρίου (3.4) που απαιτείται για την ογκομέτρηση (5.8)
- m = μάζα (σε g) του δείγματος (5.1).

ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (%)

Για περιεκτικότητα διοξειδίου του θείου 0,2 % m/m, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,006 %.

(1) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725.

(2) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725.

XXV// ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΧΛΩΡΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των χλωριδίων στις οδοντόπαστες και άλλα καλλυντικά προϊόντα.

Α. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΡΧΗ

Τα χλωρικά άλατα διαχωρίζονται από τα άλλα αλογονικά με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας και ανιχνεύονται από την οξείδωση του ιωδιούχου καλίου σε ιώδιο.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.

2.1 Διαλύματα αναφοράς: πρόσφατα υδατικά διαλύματα χλωρικού, θρωμικού και ιωδικού καλίου (0,2 % m/v).

2.2 Διαλύτης αναπτύξεως: διάλυμα αμμωνίας (28 % m/v)/ακετόνη/δουτανόλη (60/130/30 v/v/v).

2.3 Υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου (5 % m/v).

2.4 Διάλυμα αμύλου (1 έως 5 % m/v).

2.5 Υδροχλωρικό οξύ, M.

2.6 Έτοιμες προς χρήση πλάκες επιστρωμένες με λεπτή στιβάδα κυταρίνης (επίσης 0,25 mm).

3. ΕΞΟΠΑΙΣΜΟΣ

Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

4. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Ποσότητα δείγματος 1 g περίπου εκχυλίζεται με νερό, διηθείται και αραιώνεται περίπου στα 25 ml.

4.2 Τοποθετείται στη πλάκα (2.6) ξεχωριστά από 2 μl του διαλύματος (4.1) και των τριών διαλυμάτων αναφοράς (2.1).

4.3 Η πλάκα (2.6) τοποθετείται σε θάλαμο και αναπτύσσεται με ανιούσα χρωματογραφία μέχρι τα τρία τέταρτα περίπου του ύψους της με διαλύτη (2.2).

4.4 Η πλάκα αποστέφεται από το θάλαμο και αφήνεται να εξατμισθεί ο διαλύτης (αυτό μπορεί να διαρκέσει μέχρι δύο ώρες).

4.5 Αρχικά ψεκάζεται η πλάκα με ιωδιούχο κάλιο (2.3) και αφήνεται να ξηρανθεί επί πεντάλεπτο περίπου.

4.6 Στη συνέχεια ψεκάζεται με διάλυμα αμύλου (2.4) και αφήνεται να ξηρανθεί επί πεντάλεπτο περίπου.

4.7 Τέλος ψεκάζεται με υδροχλωρικό οξύ (2.5).

5. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Η παρουσία χλωριδίων αλάτων πιστοποιείται με την εμφάνιση κυανής ή ενδεχομένως καστανής κηλίδας μετά μισή ώρα. Οι τιμές των Rf είναι οι εξής.

| Ουσία | Rf |
|---------|-------------|
| Ιωδικά | 0 έως 0,2 |
| Θρωμικά | 0,5 έως 0,6 |
| Χλωρικά | 0,7 έως 0,8 |

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα θρωμικά και ιωδικά άλατα δίνουν αμέσως αντίδραση και ότι δεν πρέπει να γίνεται σύγκριση μεταξύ των κηλίδων των θρωμικών και χλωριδίων ενώσεων.

B. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα των χλωριδίων αλάτων που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τους εκατό κατά μάζα.

2. ΑΡΧΗ

Τα χλωρικά άλατα ανάγονται από ακόμη ψευδογύψου σε όξινο περιβάλλον. Τα σχηματιζόμενα χλωριούχα άλατα μετρούνται με ποτενσιομετρική ογκομέτρηση χρησιμοποιώντας διάλυμα νιτρικού αργύρου. Ένας ανάλογος προσδιορισμός πριν από την αναγωγή ελέγχει την πιθανή παρουσία αλογονομένων ενώσεων.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.

3.1 Οξικό οξύ 80 % m/m.

3.2 Σκόνη ψευδαργύρου.

3.3 Τιτλοδοτημένο διάλυμα νιτρικού αργύρου 0,1 M.

4. ΕΞΟΠΑΙΣΜΟΣ

4.1 Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός.

4.2 Ποτενσιόμετρο με ηλεκτρόδιο ενδόμικτης αγωγίας.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Προετοιμασία του δείγματος

Ζυγίζεται επακριβώς ποσότητα δείγματος (m) 2 g περίπου σε αιώνη φυγοκέντρου. Προστίθενται περίπου 15 ml οξικού οξέος (3.1) και αναμειγνύεται ησυχαστικά. Αφήνεται επί 30 λεπτά και φυγοκεντρείται επί 15 λεπτά στις 2000 στροφές/λεπτό. Μεταφέρεται το υπερίσκιενο διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Επαναλαμβάνεται δύο φορές η φυγοκέντρωση με προσθήκη 15 ml. Επαναλαμβάνεται δύο φορές η φυγοκέντρωση με προσθήκη 15 ml οξικού οξέος (3.1) στο γένημα. Συλλέγεται το διάλυμα που περιέχει τα χλωρικά άλατα στην ίδια ογκομετρική φιάλη και συμπληρώνεται με νερό (3.1) μέχρι τη χαράξη.

5.2 Αναγωγή των χλωριδίων

Σε 20 ml από το διάλυμα (5.1) προστίθενται 0,6 g σκόνης ψευδογύψου (3.2). Φέρονται οι δρασμοί οι φιάλες με κάθετο γυκτήρα. Μετά 30 λεπτά δρασμού, το διάλυμα ψύχεται και διηθείται. Εκπλένεται η φιάλη με νερό. Τα εκπλύματα διηθούνται και συνενώνονται με το διήθημα.

5.3 Ποσοτικός προσδιορισμός των χλωριδίων

Το διάλυμα (5.2) ογκομετρείται με νιτρικό άργυρο (3.3) με τη δοθρία ποτενσιομετρική (4.2). Κατά τον ίδιο τρόπο ογκομετρούνται 20 ml του διαλύματος (5.1) με νιτρικό άργυρο (3.3).

Εάν το προϊόν περιέχει παράγωγα θρωμίου ή ιωδίου, τα οποία μετά την αναγωγή μπορεί να απελευθερωθούν θρωμιούχα ή ιωδιούχα, η καμπύλη ογκομετρικής θα παρουσιάσει πολλά σημεία καμπής. Στην περίπτωση αυτή, ο όγκος του διαλύματος νιτρικού αργύρου (3.3) που αντιταχτεί από χλωριούχα είναι η διαφορά του τελευταίου και του προτελευταίου σημείου καμπής.

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα των χλωριδίων στο δείγμα (% m/m) υπολογίζεται από τον τύπο

$$\% \text{ χλωρικά (αόξ)} \text{ m/m} = \frac{20,9 (V - V') M}{m}$$

όπου:

V = ο όγκος (ml) του διαλύματος νιτρικού αργύρου (3.3) που χρησιμοποιήθηκε για την ογκομέτρηση του διαλύματος (5.2).

V' = ο όγκος (ml) του διαλύματος νιτρικού αργύρου (3.3) που χρησιμοποιήθηκε για την ογκομέτρηση του διαλύματος (5.1).

M = η μοριακότητα (molar) του διαλύματος νιτρικού αργύρου (3.3).

m = η μάζα (g) του δείγματος (5.1).

7. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (*)

Για περιεκτικότητα χλωριδίων 3 έως 5 % m/m, διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,07 % m/m.

XXV/// ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΩΔΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό του ιωδικού νατρίου στα καλλυντικά που εκπέμπονται μετά τη χρήση τους.

Α. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΡΧΗ

Το ιωδικό νάτριο διαχωρίζεται από τα άλλα αλογονικά με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας και ανιχνεύεται με την οξείδωση των ιωδιούχων σε ιώδιο.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.

2.1 Διαλύματα αναφοράς: Υδατικά διαλύματα χλωρικού, θρωμικού και ιωδικού καλίου (0,01 % m/m) παρασκευάζονται πρόσφατα.

2.2 Διαλύτης ανάπτυξης:

Διάλυμα αμμωνίας (28 % m/v)/ακετόνη/δουτανόλη (60/130/30 v/v/v).

2.3 Υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου (5 % m/v).

2.4 Διάλυμα αμύλου (1 μέχρι 5 % m/v).

2.5 Υδροχλωρικό οξύ, 1M.

3. ΕΞΟΠΑΙΣΜΟΣ

3.1 Έτοιμες πλάκες κυταρίνης για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (0,25 mm).

3.2 Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

4. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 1 g δείγματος εκχυλίζεται με νερό, διηθείται και αραιώνεται στα 10 ml περίπου.

4.2 Τοποθετούνται 2 μl αυτού του διαλύματος στη γραμμή εκκίνησης της πλάκας (3.1) μαζί με 2 μl από το καθένα από τα διαλύματα αναφοράς (2.1).

4.3 Τοποθετείται η πλάκα σε θάλαμο και αναπτύσσεται με ανιούσα χρωματογραφία κατά τα τρία τέταρτα περίπου του μήκους της πλάκας με το διαλύτη (2.2).

4.4 Απομακρύνεται η πλάκα από το θάλαμο και αφήνεται να εξατμισθεί ο διαλύτης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (αυτό μπορεί να διαρκέσει μέχρι δύο ώρες).

4.5 Ψεκάζεται η πλάκα με ιωδιούχο κάλιο (2.3) και αφήνεται να ξηρανθεί επί πέντε λεπτά περίπου.

4.6 Ψεκάζεται με διάλυμα αμύλου (2.4) και αφήνεται να ξηρανθεί επί πέντε λεπτά περίπου.

4.7 Τέλος ψεκάζεται με υδροχλωρικό οξύ (2.5).

5. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Εάν υπάρχουν ιωδικά άλατα εμφανίζεται αμέσως κυανή κηλίδα με τιμή Rf περίπου 0 έως 0,2 (το χρώμα της κηλίδας μπορεί να είναι καστανό ή να γίνει καστανό κατά τη παραμονή).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα θρωμικά δίνουν αμέσως αντίδραση με τιμές Rf 0,5 έως 0,6 ενώ τα χλωρικά μετά 30 λεπτά περίπου, με τιμές Rf 0,7 έως 0,8.

B. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ιωδικό νάτριο που προσδιορίζεται με αυτή τη μέθοδο εκφράζεται επί τους εκατό κατά μάζα.

2. ΑΡΧΗ

Το ιωδικό νάτριο διαλύεται στο νερό και προσδιορίζεται με υψηλή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) με χρησιμοποίηση, εν σειρά, μιας στήλης αναστρεφόμενης φάσης C18 και μιας ανιο-ανταλλακτικής στήλης.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας και κατάλληλα για υψηλή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC).

3.2 Υδροχλωρικό οξύ, 4M.

3.2 Υδατικό διάλυμα θειώδους νατρίου, 5 % m/v.

3.3 Φυλλοσπληνικό διάλυμα ιωδικού νατρίου.

Παρασκευάζεται διάλυμα που να περιέχει 50 mg ιωδικού νατρίου σε 100 ml νερό.

3.4 Διοξείδιο ορθοφωσφορικού καλίου.

3.5 Όξινο ορθοφωσφορικό νάτριο, 2H₂O.

3.6 HPLC κινητή φάση 3,88 g διοξείδιου ορθοφωσφορικού καλίου [3.4] και 1,19 g μονοξείδιου ορθοφωσφορικού νατρίου 2H₂O (3.5) διαλύονται σε ένα λίτρο νερό.

Το pH του προκύπτοντος διαλύματος είναι 6,2.

3.7 pH-μετρικός χάρτης γενικής χρήσης, pH 1—11.

4. ΕΞΟΠΑΙΣΜΟΣ

Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός.

4.1 Κυκλικός χάρτινος ηθμός, διαμέτρου 110 mm, Schleicher και Schull αριθ. 575 ή ανάλογος.

4.2 Συσκευή υψηλής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης με ανιχνευτή μεταδεδειγμένου μήκους κύματος.

4.3 Στήλης μήκους 120 mm, εσωτερική διάμετρος 4,6 mm. Δύο στήλες συνδεδεμένες εν σειρά, η πρώτη πέλενσιλ (R) 5 C18 ή ανάλογη, η δεύτερη γνάφ, TM-301 50 ή ανάλογη.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 5.1. Προετοιμασία των δειγμάτων
- 5.1.1. Υγρά δείγματα (σμπουρέν)
- Ζυγίζεται επακριβώς ποσότητα δείγματος 1 g περίπου σε θαυματολογμένο γυάλινο σωλήνα με εμμερισμένο κάμα ή σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml. Συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή, αναμειγνύεται και εάν είναι απαραίτητο διηθείται.
- Προσδιορίζεται η ποσότητα των ιωδικών ανόντων στο διάλυμα με τη βοήθεια χρωματογραφίας υψηλής πίεσης σε υγρή φάση, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.
- 5.1.2. Στερεά δείγματα (σπακούνη)
- Το δείγμα λεπτοποιείται ζυγίζεται επακριβώς ποσότητα 1 g περίπου. Φέρεται σε θαυματολογμένο γυάλινο κύλινδρο των 100 ml με εμμερισμένο κάμα.
- Συμπληρώνεται μέχρι 50 ml με νερό και ανακινείται ισχυρά επί ένα λεπτό. Φυγοκεντρείται ή διηθείται από διηθητικό χαρτί ή αφήνεται το μείγμα να παραμείνει τουλάχιστον μία νύχτα. Τα ζελατινώδες διάλυμα ανακινείται ισχυρά και διηθείται από διηθητικό χαρτί (4.1). Στο διήθημα γίνεται α ποσοτικός προσδιορισμός των ιωδικών με HPLC όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.
- 5.2. Χρωματογραφία
- Ταχύτητα ροής 1 ml/min
Μήκος κύματος ανιχνευτή 210 nm
Ενέμενος όγκος 10 ml
Μέτρηση εμβαδών της κορυφής.
- 5.3. Βεθμονόμηση
- Λαμβάνονται από το φυλάσσομένο διάλυμα (3.3) 1,0 — 2,0 — 5,0 — 10,0 και 20,0 ml αντίστοιχα σε αγκομετρικές φιάλες των 50 ml.
- Συμπληρώνονται μέχρι την χαραγή και αναμειγνύονται.
- Τα διαλύματα που επιτυγχάνονται περιέχουν 0,01 — 0,02 — 0,05 — 0,10 και 0,20 mg ιωδικού νατρίου ανά ml αντίστοιχα.
- Ποσότητα 10 ml από κάθε διάλυμα αναφοράς ενίεται στο χρωματογράφο (4.3). Προσδιορίζεται το εμβαδόν των κορυφών για τα ιωδικά άλατα και χαράζεται η καμπύλη που απεικονίζει τη σχέση του εμβαδού των κορυφών με τη συγκέντρωση του ιωδικού νατρίου.
- 5.4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ
- Υπολογίζεται η περιεκτικότητα του ιωδικού νατρίου επί τοις εκατό κατά μάζα (% m/m) από τον τύπο.
- $$n = \frac{V_c}{10 \text{ ml}} \times \frac{100}{\text{m}} \times \frac{1}{100}$$
- όπου:
- n = η μάζα σε γραμμάρια του πηκός εξέτασης δείγματος (5.1)

V = ο συνολικός όγκος του διαλύματος του δείγματος, σε ml που λαμβάνεται, όπως περιγράφεται στο 5.1.

c = η συγκέντρωση, σε mg/ml ιωδικού νατρίου, όπως προκύπτει από την καμπύλη αναφοράς (5.1).

7. ΕΠΑΛΛΗΛΙΣΜΟΤΗΤΑ
- Για περιεκτικότητα ιωδικού νατρίου 0,1 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλληλίων προσδιορισμών που πραγματοποιούνται στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,002 %.
8. ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ
- 8.1. Αρχή
- Στο εξετασμένο διάλυμα του καλλυντικού, τα ιωδικά (IO₃⁻) ανάγονται προς ιωδοίδια (I⁻) από τα θειώδη και το πηκτικό διάλυμα εξετάζεται με HPLC. Αν μετά την κατεργασία με θειώδη μια κορυφή με χημικό και με κρότησης αντίστοιχο προς το χρόνο κατακράτησης των ιωδικών εξαφανιστεί, η αρχική αυτή κορυφή υφίσταται κατά πάσα πιθανότητα να αποδοθεί στα ιωδικά.
- 8.2. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 5 ml του διαλύματος του δείγματος που λαμβάνεται, όπως περιγράφεται στη παράγραφο 5.1, φέρονται σε κωνική φιάλη.
- Ρυθμίζεται το pH του διαλύματος σε τιμή 3 ή μικρότερη με υδροχλωρικό οξύ (3.1) και pH-μετρικό χαρτί (3.2).
- Προστίθενται 3 σταγόνες διαλύματος θειώδους νατρίου (3.2) και αναμειγνύεται.
- Ενίεται ποσότητα 10 ml από το διάλυμα στον υγρό χρωματογράφο (4.2). Συγκρίνεται αυτό το χρωματογράφημα με το χρωματογράφημα που λαμβάνεται, όπως περιγράφεται στη παράγραφο 5, για το ίδιο δείγμα.

Άρθρο 4.

Ισχύς.

Η παρούσα απόφαση αρχίζει να ισχύει από τη δημοσίευσή της στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως. Η απόφαση αυτή να δημοσιευθεί στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως.

Αθήνα, 27 Δεκεμβρίου 1985

ΟΙ ΥΠΟΥΡΓΟΙ

ΥΠΟΥΡΓΟΣ ΕΘΝ. ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ
Γ. ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ

ΥΠΕΑΣ, ΠΡΟΝΟΙΑΣ
ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΩΝ ΑΣΦΑΛΙΣΕΩΝ
ΓΕΩΡΓ. ΓΕΝΝΗΜΑΤΑΣ